

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2001-152339

(43)Date of publication of application : 05.06.2001

(51)Int.Cl. C23C 16/40  
C23C 16/34  
C23C 16/44  
H01L 21/316  
H01L 21/318

(21)Application number : 2000-307849

(71)Applicant : SAMSUNG ELECTRONICS CO LTD

(22)Date of filing : 06.10.2000

(72)Inventor : KIN EIKAN  
PARK YOUNG-WOOK  
LIM JAE-SOON  
CHOI SUNG-JE  
LEE SANG-IN

(30)Priority

Priority number : 1999 9943056

Priority date : 06.10.1999

Priority country : KR

1999 9950902

16.11.1999

KR

2000 200014824

23.03.2000

KR

2000 200053415

08.09.2000

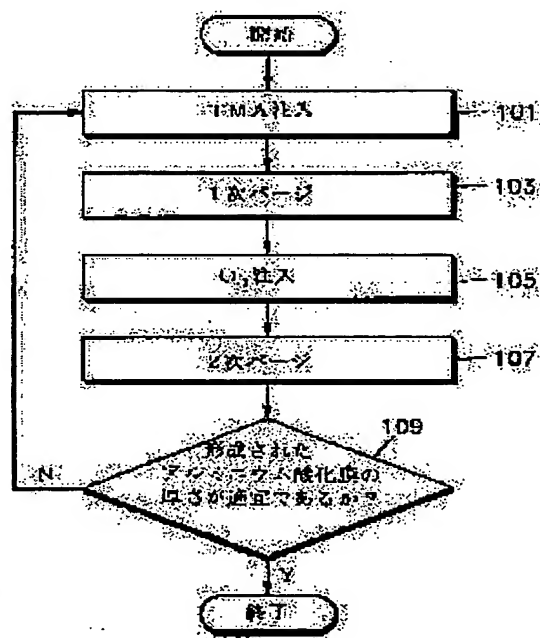
KR

(54) THIN FILM DEPOSITION METHOD USING AN ATOMIC LAYER VAPOR DEPOSITION METHOD

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a thin film deposition method using an atomic layer vapor deposition method.

SOLUTION: A first reactant containing an element to deposit a thin film and a ligand is poured into a reaction chamber containing a substrate and is purged, and next, a second reactant is poured and purged. Using a substance having bond energy with the element to deposit a thin film higher than that of the ligand, by the chemical reaction between the element to form into a thin film and the secondary reactant, a thin film is deposited, and moreover, the production of side-reactants is prevented. Alternatively, as the second reactant, a substance which does not contain a hydroxyl group is used, and after the purge of the second reactant, the same is again brought into reaction with a third reactant containing a hydroxyl group, by which the production of by-products of the hydroxyl group in the thin film is prevented. Alternatively, after the purge of the second reactant, for removing impurities and improving stoichiometry, the third reactant is poured and purged. In this way, the thin film which does not contain impurities and is also excellent in stoichiometry can be obtained.



---

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

31.10.2003

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

## \* NOTICES \*

JPO and NCIP are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.

2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.

3. In the drawings, any words are not translated.

---

## CLAIMS

---

[Claim(s)]

[Claim 1] The phase of pouring in the 1st reactant which contains in the reaction chamber containing a substrate the element and ligand which make a thin film, and carrying out chemisorption of the 1st reactant on said substrate, The phase of purging said reaction chamber with inert gas, and removing the 1st reactant by which physical adsorption was carried out, While forming the thin film of an atomic layer unit by the chemical reaction of the element and the 2nd reactant which pour into said reaction chamber the 2nd reactant with larger binding energy with the element which forms said thin film than said ligand, and make said thin film The thin film formation approach using the atomic layer vacuum deposition characterized by coming to contain the phase of removing said ligand without generation of a side reaction object.

[Claim 2] It is the thin film formation approach using the atomic layer vacuum deposition according to claim 1 which said 1st reactant is aluminum (CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>, and is characterized by said 2nd reactant being the activated oxidizer.

[Claim 3] Said activated oxidizer is the thin film formation approach using the atomic layer vacuum deposition according to claim 2 characterized by being ozone (O<sub>3</sub>), plasma oxygen (O<sub>2</sub>), or plasma oxidation nitrogen (N<sub>2</sub>O).

[Claim 4] The thin film formation approach using the atomic layer vacuum deposition according to claim 1 characterized by providing further the phase of removing the 2nd reactant by which purged said chamber with inert gas and physical adsorption was carried out behind the impregnation phase of said 2nd reactant.

[Claim 5] The thin film formation approach using the atomic layer vacuum deposition according to claim 4 characterized by performing repeatedly from the impregnation phase of said 1st reactant to the removal phase of said 2nd reactant by which physical adsorption was carried out two or more times.

[Claim 6] The phase of pouring the 1st reactant into the reaction chamber containing a substrate, and carrying out chemisorption of the 1st reactant on said substrate, The phase of removing the 1st reactant by which purged said reaction chamber with inert gas, and physical adsorption was carried out, The phase of pouring in the 2nd reactant which does not contain a hydroxylation radical in said reaction chamber, and making said 1st reactant by which chemisorption was carried out permuting by the metal-oxygen atomic layer, The phase of purging said reaction chamber with inert gas, and removing the 2nd reactant by which physical adsorption was carried out, The thin film formation approach using the atomic layer vacuum deposition characterized by coming to contain the phase which forms the metal oxide film of an atomic layer unit where poured the 3rd reactant into said reaction chamber, it made a part for the remainder of said 1st reactant by which chemisorption was carried out permute by the metal-oxygen atomic layer and generation of a hydroxylation radical is inhibited.

[Claim 7] It is the thin film formation approach using the atomic layer vacuum deposition according to claim 6 which said 1st reactant is a metal reactant, and the 2nd reactant which does not contain said hydroxylation radical is N<sub>2</sub>O, and O<sub>2</sub>, O<sub>3</sub> or CO<sub>2</sub>, and is characterized by said 3rd reactant being oxidation gas.

[Claim 8] The temperature of said reaction chamber from the impregnation phase of said 1st

reactant to the impregnation phase of the 3rd reactant is the thin film formation approach using the atomic layer vacuum deposition according to claim 6 characterized by being kept at 100–400 degrees C.

[Claim 9] Said metal oxide film aluminum 2O<sub>3</sub>, TiO<sub>2</sub>, ZrO<sub>2</sub>, HfO<sub>2</sub> and Ta 2O<sub>5</sub>, Nb2O<sub>5</sub>, CeO<sub>2</sub>, Y2O<sub>3</sub>, SiO<sub>2</sub> and In 2O<sub>3</sub>, RuO<sub>2</sub>, IrO<sub>2</sub>, SrTiO<sub>3</sub>, PbTiO<sub>3</sub>, SrRuO<sub>3</sub>, CaRuO<sub>3</sub>, TiO (Ba, Sr)<sub>3</sub>, Pb In 2O<sub>3</sub> (ITO) by which O<sub>3</sub>, O (Zr (Pb, La), Ti)<sub>3</sub>, RuO (Sr, calcium)<sub>3</sub>, RuO (Ba, Sr)<sub>3</sub>, and Sn were doped, (Zr, Ti) Or the thin film formation approach using the atomic layer vacuum deposition according to claim 6 characterized by being I2O<sub>3</sub> by which Zr was doped.

[Claim 10] The thin film formation approach using the atomic layer vacuum deposition according to claim 6 characterized by pouring in oxidization gas and carrying out termination processing of the dangling bond on the front face of a substrate before impregnation of said 1st reactant when said substrate is a silicon substrate.

[Claim 11] The thin film formation approach using the atomic layer vacuum deposition according to claim 6 characterized by coming further to contain the phase of removing the 3rd reactant by which purged said reaction chamber with inert gas, and physical adsorption was carried out behind the impregnation phase of said 3rd reactant.

[Claim 12] The thin film formation approach using the atomic layer vacuum deposition according to claim 11 characterized by performing repeatedly from the impregnation phase of said 1st reactant to the removal phase of said 3rd reactant by which physical adsorption was carried out two or more times.

[Claim 13] The thin film formation approach using the atomic layer vacuum deposition according to claim 11 characterized by coming further to contain the phase of pouring in the 4th reactant behind the removal phase of said 3rd reactant by which physical adsorption was carried out for the removal of an impurity and the improvement in a stoichiometry to said reaction chamber.

[Claim 14] Said 4th reactant is the thin film formation approach using the atomic layer vacuum deposition according to claim 13 characterized by being ozone gas.

[Claim 15] The phase of pouring the 1st reactant into the reaction chamber to which the substrate was carried in, and carrying out chemisorption of said 1st reactant on said substrate, The phase of removing the 1st reactant by which purged said reaction chamber with inert gas, and physical adsorption was carried out, The phase which pours the 2nd reactant into said reaction chamber, and forms the thin film of an atomic layer unit by the chemical replacement of the 1st reactant and the 2nd reactant, The phase of removing the 2nd reactant by which purged said reaction chamber with inert gas, and physical adsorption was carried out, The thin film formation approach using the atomic layer vacuum deposition characterized by coming to contain the phase of pouring the 3rd reactant into the reaction chamber in which said thin film was formed for removal of an impurity, and improvement in a stoichiometry.

[Claim 16] It is the thin film formation approach using the atomic layer vacuum deposition according to claim 15 which said 1st reactant is a metal reactant and is characterized by the 2nd and 3rd reactants being oxidation gas.

[Claim 17] Said thin film is the thin film formation approach using the atomic layer vacuum deposition according to claim 15 characterized by being the metal oxide film which consists of a monatomic oxide or a multiple oxide.

[Claim 18] Said monatomic oxide is the thin film formation approach using the atomic layer vacuum deposition according to claim 17 characterized by being the gap or a kind chosen from aluminum 2O<sub>3</sub>, TiO<sub>2</sub> and Ta 2O<sub>5</sub>, ZrO<sub>2</sub> and HfO<sub>2</sub>, Nb2O<sub>5</sub>, CeO<sub>2</sub>, Y2O<sub>3</sub>, SiO<sub>2</sub> and In 2O<sub>3</sub>, and a group that consists of RuO<sub>2</sub> and IrO<sub>2</sub>.

[Claim 19] In 2O<sub>3</sub> by which, as for said multiple oxide, SrTiO<sub>3</sub>, PbTiO<sub>3</sub>, SrRuO<sub>3</sub>, CaRuO<sub>3</sub>, TiO (Ba, Sr)<sub>3</sub>, Pb(Zr, Ti) O<sub>3</sub>, and O (Zr (Pb, La), Ti)<sub>3</sub>, RuO (Sr, calcium)<sub>3</sub> and Sn were doped, The thin film formation approach using the atomic layer vacuum deposition according to claim 17 characterized by being the gap or a kind chosen from a group which consists of In 2O<sub>3</sub> by which In2O<sub>3</sub> by which Fe was doped, and Zr were doped.

[Claim 20] It is the thin film formation approach using the atomic layer vacuum deposition according to claim 15 which said 1st reactant is a metal reactant and is characterized by the 2nd and 3rd reactants being nitriding gas.

[Claim 21] Said thin film is the thin film formation approach using the atomic layer vacuum deposition according to claim 15 characterized by being the metal nitride which consists of a monatomic nitride or a compound nitride.

[Claim 22] Said monatomic nitride is the thin film formation approach using the atomic layer vacuum deposition according to claim 21 characterized by being the gap or a kind chosen from a group which consists of SiN, NbN, ZrN, TiN, TaN, Y<sub>3</sub>N<sub>5</sub>, and AlN, GaN, WN and BN.

[Claim 23] Said compound nitride is the thin film formation approach using the atomic layer vacuum deposition according to claim 21 characterized by being the gap or a kind chosen from a group which consists of WBN, WSiN, TiSiN, TaSiN, AlSiN, and AlTiN.

[Claim 24] The thin film formation approach using the atomic layer vacuum deposition according to claim 15 characterized by coming further to contain the phase of removing the 3rd reactant by which purged said reaction chamber with inert gas, and physical adsorption was carried out behind the impregnation phase of said 3rd reactant.

[Claim 25] The thin film formation approach using the atomic layer vacuum deposition according to claim 15 characterized by pouring in oxidization gas or nitriding gas further, and carrying out termination processing of the dangling bond on the front face of a substrate before impregnation of said 1st reactant when said substrate is a silicon substrate.

[Claim 26] The temperature of said reaction chamber from the impregnation phase of said 1st reactant to the impregnation phase of the 3rd reactant is the thin film formation approach using the atomic layer vacuum deposition according to claim 15 characterized by being kept at 100–400 degrees C.

[Claim 27] The thin film formation approach using the atomic layer vacuum deposition according to claim 15 characterized by coming further to contain the phase of removing the 3rd reactant by which purged said reaction chamber with inert gas, and physical adsorption was carried out behind the impregnation phase of said 3rd reactant.

[Claim 28] The thin film formation approach using the atomic layer vacuum deposition according to claim 27 characterized by performing repeatedly from the impregnation phase of said 1st reactant to the removal phase of said 3rd reactant by which physical adsorption was carried out two or more times.

---

[Translation done.]

\* NOTICES \*

JPO and NCIP are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

---

DETAILED DESCRIPTION

---

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention] This invention relates to the thin film formation approach, and relates to the thin film formation approach of having used atomic layer vacuum deposition (Atomic Layer Deposition, ALD) for the detail more.

[0002]

[Description of the Prior Art] Generally, a thin film is used for various kinds of applications, such as a protective layer of a conductor and an electroluminescence thin film display device with transparent dielectric film of a semiconductor device and liquid crystal display component. Said thin film is formed by a sol-gel method, the sputtering method, the electroplating method, the steamy method, chemistry gaseous-phase vacuum deposition, the ALD method, etc.

[0003] Especially, the step coverage nature which was excellent compared with chemistry gaseous-phase vacuum deposition is obtained, and the ALD method has the advantage in which a low-temperature process is possible. Such an ALD method is the approach of decomposing a reactant by the chemical permutation through not a pyrolysis but periodic supply of each reactant, and forming a thin film. Here, how to form the aluminum oxide film used as a dielectric film of a semiconductor device is explained to a detail using the conventional atomic layer vacuum deposition.

[0004] Drawing 1 is a flow chart for explaining like the formation fault of an aluminum oxide film which used the conventional atomic layer vacuum deposition, and drawing 2 A thru/or drawing 2 D are drawings shown in order to explain the reaction mechanism at the time of formation of the aluminum oxide film shown in drawing 1.

[0005] Specifically, the trimethylaluminum (aluminum (CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub> and "TMA" are called) which consists of the 1st reactant (A) (a1), i.e., the aluminum which makes a thin film, and methyl ligand (a2) is first poured into the reaction chamber (not shown) to which the substrate (S) was carried in (step 1).

[0006] Next, the purge of inert gas removes the 1st reactant (A) by which physical adsorption is carried out (step 3). Thereby, as shown in drawing 2 A, chemisorption of the 1st reactant (A) is carried out on a substrate (S).

[0007] Next, the steam (H<sub>2</sub>O) which becomes the reaction chamber to which chemisorption of the 1st reactant (A) was carried out from the 2nd reactant (B), i.e., oxygen (b1) and a hydrogen radical (b2), is poured in (step 5). Thereby, as shown in drawing 2 B, chemisorption of the 2nd reactant (B) is carried out to the 1st reactant (A).

[0008] Here, as the hydrogen radical (b2) of said 2nd reactant (B) by which chemisorption was carried out was shown in drawing 2 C, it moves to the methyl ligand (a2) of the 1st reactant (A), and methyl ligand is separated from the 1st reactant (A). Then, as shown in the following chemical formula (1) and drawing 2 D, the volatile gaseous-phase matter (D) which reacts with the methyl ligand (a2) of the 1st reactant (A) from which the hydrogen radical (b2) of said 2nd reactant (B) which moved was separated, and consists of CH<sub>4</sub> is formed. And on a substrate (S), an aluminum oxide film (C) is formed of the reaction of the aluminum (a1) of the 1st reactant (A), and the oxygen (b1) of the 2nd reactant (B). When a chemical formula shows this reaction, it is

as following the (1) type.

[0009]

$2\text{aluminum}(\text{CH}_3)_3 + 3\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{aluminum}_2\text{O}_3 + 6\text{CH}_4$  -- (1)

Next, the purge of inert gas removes the volatile gaseous-phase matter (D) which consists of said  $\text{CH}_4$ , and the steam which has not reacted (step 7).

[0010] Next, it checks whether the thickness of said formed aluminum oxide film (C) is proper (step 9), and if required, the phase from said step 1 to step 7 will be repeated periodically, and will be performed.

[0011] However, since methyl ligand (a2) is removed by migration of a hydrogen radical (b2), as shown in the following chemical formula 2, side reaction generates the conventional ALD method by OH radical which remains according to migration of a hydrogen radical (b2). When a chemical formula shows this reaction, it is as following the (2) type.

[0012]

$\text{aluminum}(\text{CH}_3)_3 + 3\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{aluminum}(\text{OH})_3 + 3\text{CH}_4$  -- (2)

thus -- side reaction -- generating -- a case -- aluminum -- an oxide film -- (-- C --) -- inside -- not being desirable -- an impurity -- for example, -- aluminum -- (-- OH --) -- three -- containing -- having . Thus, if impurities, such as aluminum  $(\text{OH})_3$ , are contained, a desired thin film property will no longer be acquired. When applying said aluminum oxide film of \*\* (OH) aluminum 3 to the dielectric film of a semiconductor device especially, it acts as an electronic trap site and an electronic current leak site, and a result to which the property of a dielectric film is reduced is brought.

[0013]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] This invention is accomplished in view of the above-mentioned situation, and the purpose is offering the thin film formation approach the thin film which inhibited formation of the impurity which is not desirable and was excellent in the stoichiometry being obtained, when using atomic layer vacuum deposition.

[0014]

[Means for Solving the Problem] In order to attain said purpose, the thin film formation approach using the atomic layer vacuum deposition by this invention pours into the reaction chamber containing a substrate the 1st reactant containing the element and ligand which make a thin film, and makes it carry out chemisorption of the 1st reactant on said substrate. Next, the 1st reactant by which purged said reaction chamber with inert gas, and physical adsorption was carried out is removed. Then, while forming the thin film of an atomic layer unit by the chemical reaction of the element which pours into said reaction chamber the 2nd reactant with larger binding energy with the element which forms said thin film than said ligand, and forms said thin film, and the 2nd reactant, it is characterized by removing said ligand without generation of a side reaction object.

[0015] especially -- this invention -- \*\*\*\* -- the -- two -- a reactant -- (-- B --) -- from -- the -- one -- a reactant -- (-- A --) -- a radical -- migration -- nothing -- binding energy -- a difference -- the -- one -- a reactant -- (-- A --) -- ligand -- dissociating -- having . And the volatile gaseous-phase matter is formed of association between ligands, and this gaseous-phase matter is removed by purge. Thereby, in this invention, the stoichiometry-thin film which could inhibit generation of the impurity in the thin film by side reaction since there was no migration of a radical, consequently was excellent can be obtained.

[0016] Moreover, the thin film formation approach using the atomic layer vacuum deposition by this invention removes the 1st reactant by which purged the reaction chamber with inert gas and physical adsorption was carried out, after carrying out chemisorption of the 1st reactant on a substrate (S). Next, the 2nd reactant which does not contain a hydroxylation radical in said reaction chamber is poured in, and said 1st reactant by which chemisorption was carried out is made to permute by the metal-oxygen atomic layer. Next, the 2nd reactant by which purged said reaction chamber with inert gas, and physical adsorption was carried out is removed. Next, pour the 3rd reactant into said reaction chamber, and a part for the remainder of said 1st reactant by which chemisorption was carried out is made to permute by the metal-oxygen atomic layer, and where generation of a hydroxylation radical is inhibited, the metal oxide film of an atomic layer

unit is formed. Moreover, after impregnation of said 3rd reactant, it pours in, the 4th reactant, for example, the ozone gas, for removal of an impurity, and improvement in a stoichiometry, and can also purge with inert gas.

[0017] Preferably, oxidation gas is used as said 3rd reactant, using  $N_2O$ , and  $O_2$ ,  $O_3$  or  $CO_2$  as the 2nd reactant which does not contain said hydroxylation radical, using a metal reactant as said 1st reactant. Moreover, the temperature of said reaction chamber from the impregnation phase of said 1st reactant to the impregnation phase of the 3rd reactant is kept desirable at 100–400 degrees C. Here, when said substrate is a silicon substrate, before impregnation of said 1st reactant, oxidization gas is poured in and termination processing of the dangling bond of the front face of a substrate can also be carried out.

[0018] Moreover, the thin film formation approach using the atomic layer vacuum deposition by this invention removes the 1st reactant by which purged the reaction chamber with inert gas and physical adsorption was carried out, after carrying out chemisorption of said 1st reactant on a substrate (S). Next, the 2nd reactant is poured into said reaction chamber, and the thin film of an atomic layer unit is formed by the chemical replacement of the 1st reactant and the 2nd reactant. Next, after removing the 2nd reactant by which purged said reaction chamber with inert gas, and physical adsorption was carried out, the 3rd reactant for removal of an impurity and improvement in a stoichiometry is poured into the reaction chamber in which said thin film was formed.

[0019] Preferably, oxidation gas is used as the 2nd and 3rd reactants, using a metal reactant as said 1st reactant. Moreover, as the 2nd and 3rd reactants, nitriding gas is used preferably, using a metal reactant as said 1st reactant. Here, when said substrate is a silicon substrate, before impregnation of said 1st reactant, oxidization gas or nitriding gas is poured in further, and termination processing of the dangling bond on the front face of a substrate can also be carried out. The temperature of said reaction chamber from the impregnation phase of said 1st reactant to the impregnation phase of the 3rd reactant is kept desirable at 100–400 degrees C.

[0020] The thin film excellent in the stoichiometry can be obtained without according to this invention, preventing thru/or inhibiting generation of the by-product which is not desirable as for a hydroxylation radical etc., and including an impurity.

[0021]

[Embodiment of the Invention] Hereafter, the gestalt of operation of this invention is explained to a detail based on the attached drawing. However, the gestalt of operation of this invention mentioned later can deform into various kinds of gestalten, and it is not limited to the gestalt of operation which the range of this invention mentions later. The gestalt of operation of this invention is offered in order to explain this invention to a person with the usual knowledge in this industry more completely. In addition, the film, area size, or thickness is exaggerated among drawing for the positivism of a specification. Moreover, if said a certain film can also exist directly on the film besides the above when a certain film is indicated to be "on" other film or a substrate, the 3rd film can also be intervened between them.

[0022] Drawing 3 is a schematic diagram for explaining the atomic layer thin film deposition system used for the thin film formation approach of having used the atomic layer vacuum deposition of this invention.

[0023] This atomic layer thin film deposition system possesses the reaction chamber 11 heated at an external heater (not shown), the susceptor 13 prepared in the base of said reaction chamber 11 so that a substrate 15, for example, a silicon substrate, might be placed, the shower head 17 prepared in the upper part of said susceptor 13 so that reactant gas might be poured into the interior of said reaction chamber 11, and the vacuum pump 19 connected with said reaction chamber 11 in order to adjust the pressure inside said reaction chamber 11.

[0024] Two separate insufflation tubing A and B is mutually connected with said shower head 17. And the 1st reactant, inert gas, the 2nd reactant, and the 3rd reactant are poured into this shower head 17. The 1st reactant is a metal reactant, inert gas is nitrogen gas and argon gas, the 2nd reactant is the oxidation gas which does not contain the hydroxylation radical, for example,  $N_2O$ ,  $O_2$  and  $O_3$ ,  $CO_2$  gas, or a steam, and the 3rd reactant is a steam and the activated oxidizing agent, and is the matter containing an oxygen radical, for example, ozone, the

plasma O<sub>2</sub>, and plasma N<sub>2</sub>O. In drawing 3, although the 2nd reactant and the 3rd reactant were constituted separately for convenience, you may constitute individually.

[0025] And the 1st reactant and inert gas are poured into the interior of a reaction chamber 11 through said insufflation tubing A, and the 2nd reactant and the 3rd reactant are poured into the interior of a reaction chamber 11 through said insufflation tubing B. Here, the gas pipe of said 1st reactant and 2nd reactant, and the 3rd reactant was made separate for inhibiting the reaction between the reactants within a single gas pipe (A or B).

[0026] As for said 1st reactant and said inert gas, impregnation inside a reaction chamber 11 is respectively controlled by the 1st valve V1 and the 2nd valve V2, and, as for said 2nd reactant and 3rd reactant, impregnation inside said reaction chamber 11 is respectively controlled by the 3rd valve V3 and the 4th valve V4.

[0027] Hereafter, the gestalt of various kinds of operations of the thin film formation approach using the atomic layer thin film deposition system of drawing 3 is explained.

[0028] Gestalt drawing 4 [ of the 1st operation ] A thru/or drawing 4 D are the drawings for explaining the reaction mechanism of the thin film formation approach using the atomic layer vacuum deposition by the gestalt of the 1st operation which applied this invention.

[0029] First, after pouring the 1st reactant (A) which consists of an element (a1) which forms a thin film, and ligand (a2) into the reaction chamber 11 to which the substrate (15 of drawing 3), for example, a silicon substrate, was carried in and making it carry out chemisorption of the 1st reactant (A) on a substrate 15, the purge of inert gas removes the 1st reactant (A) by which physical adsorption is carried out (refer to drawing 4 A).

[0030] Next, the 2nd reactant (B) is poured into the reaction chamber 11 adsorbed in the 1st reactant (A). Thereby, chemisorption of the 2nd reactant (B) is carried out to the 1st reactant (A). Here, as said 2nd reactant (B), the imperfect matter with large reactivity with the 1st reactant (A) is used. And the matter with larger binding energy with the element (a1) which forms the thin film of said 2nd reactant (B) and 1st reactant (A) as the 2nd reactant (B) than the binding energy of the element (a1) and ligand (a2) which make the thin film of said 1st reactant (A) is used (refer to drawing 4 B).

[0031] If drawing 4 C is referred to, since binding energy with the element (a1) which forms the thin film of said 2nd reactant (B) and 1st reactant (A) is larger than the binding energy of the element (a1) and ligand (a2) which make the thin film of said 1st reactant (A), It is going to combine the 2nd reactant (B) with the element (a1) which forms the thin film of the 1st reactant (A), and ligand (a2) is separated from the 1st reactant (A).

[0032] Next, since the ligand (a2) separated from said 1st reactant (A) is in an unstable condition, it forms the volatile gaseous-phase matter (D) by association between ligands (a2). And on a substrate 15, the thin film (C) of an atomic layer unit is formed of the reaction of the element (a1) and the 2nd reactant (B) which make the thin film of the 1st reactant (A). Said volatile gaseous-phase matter (D) is removed by the purge of inert gas (refer to drawing 4 D).

[0033] Next, the thin film formation approach using the difference in the binding energy shown in drawing 4 A thru/or drawing 4 D is explained taking the case of the case where it applies like the formation fault of an aluminum oxide film.

[0034] Drawing 5 is a flow chart for explaining like the formation fault of the aluminum oxide film by the gestalt of said 1st operation, and drawing 6 A thru/or drawing 6 D are the drawings for explaining the reaction mechanism when forming an aluminum oxide film using the atomic layer vacuum deposition of drawing 5.

[0035] First, the trimethylaluminum (aluminum (CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>, TMA: "A") which becomes the reaction chamber 11 to which the substrate (15 of drawing 3), for example, a silicon substrate, was carried in from the aluminum (a1) which makes a thin film as the 1st reactant, and methyl ligand (a2) is poured in (step 101). Next, primary TMA by which physical adsorption is carried out is purged, and inert gas removes it (step 103). Thereby, as shown in drawing 6 A, chemisorption of the TMA is carried out on a substrate 15.

[0036] Next, the ozone (B) which is the oxidizer activated as the 2nd reactant is poured into the reaction chamber 11 adsorbed in TMA (step 105). Thereby, as shown in drawing 6 B, chemisorption of the ozone (B) is carried out to the aluminum (a1) of TMA.

[0037] Here, said ozone (B) is the matter with it. [ large and reactivity with TMA, and ] [ imperfect ] And said ozone (B) is the larger matter than 255 kJ/mol which binding energy with the aluminum (a1) of TMA is about 540 kJ/mol, and is the binding energy (for example, aluminum-C binding energy) of said aluminum (a1) of TMA and methyl ligand (a2). Since the binding energy of said ozone (B) and the aluminum (a1) which is the element which forms the thin film of TMA is larger than the binding energy of the aluminum (a1) and methyl ligand (a2) which are the element which forms said thin film of TMA, as shown in drawing 6 C, methyl ligand (a2) is separated from TMA.

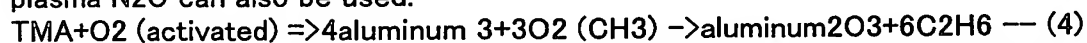
[0038] Moreover, since the methyl ligand (a2) separated from said TMA is in an unstable condition, as shown in drawing 6 D, it forms the volatile gaseous-phase matter (D) which consists of C<sub>2</sub>H<sub>6</sub> by association between methyl ligands (a2). And on a substrate 15, of the reaction of the aluminum (a1) and ozone (B) which make the thin film of TMA, as shown in the following chemical formula (3), the aluminum oxide film (C) of an atomic layer unit is formed.

[0039]



Next, the 2nd order of said reaction chamber is purged with inert gas, and the aforementioned volatile gaseous-phase matter (D) and the methyl ligand (a2) which has not reacted are removed (step 107). Then, it checks whether the thickness of said formed aluminum oxide film is proper (step 109), and if required, the phase from said step 101 to step 107 will be repeated periodically, and will be performed.

[0040] With the gestalt of this operation, although ozone was used as the 2nd reactant, ozone can also be further activated using ultraviolet rays. Moreover, as said activated oxidizer, it can replace with ozone, and as shown in the following chemical formula (4), the plasma O<sub>2</sub> and plasma N<sub>2</sub>O can also be used.



Drawing 7 and drawing 8 are graphs which show the RGA (Residual gas analysis) data when forming an aluminum oxide film according to the gestalt of operation of the 1st of a Prior art and this invention respectively. In drawing 7 and drawing 8, the section displayed by the arrow head is the section in which an aluminum oxide film is formed.

[0041] Since the gestalten of the ligand removed according to the reaction mechanism of the 2nd reactant (B) and the 1st reactant (A) differ as mentioned above, the matter generated in process also differs. That is, conventionally, like drawing 7, when using a steam (H<sub>2</sub>O) as TMA and the 2nd reactant (B) as the 1st reactant (A), CH<sub>3</sub><sup>+</sup> and CH<sub>4</sub><sup>+</sup> which were generated in response to the hydrogen radical from the steam are detected as main by-products. On the other hand, it turns out that CH<sub>3</sub> ligand is removed like drawing 8 when [ which is depended on this invention ] using ozone as TMA and the 2nd reactant (B) as the 1st reactant (A), and C<sub>2</sub>H<sub>5</sub><sup>+</sup> and C<sub>2</sub>H<sub>6</sub><sup>+</sup> are detected as a by-product according to the gestalt of the 1st operation.

[0042] Drawing 9 is a graph which shows the thickness of the aluminum oxide film by the number of cycles in the case of forming an aluminum oxide film according to the gestalt of operation of the 1st of a Prior art and this invention.

[0043] Since atomic layer vacuum deposition is a surface accommodation process, the thickness of the thin film vapor-deposited by the number of supply cycles of each reactant is determined. That is, if thickness increases in linearity according to a cycle, it means that a thin film is formed by atomic layer vacuum deposition. Since thickness increases in [ the former and this invention ] linearity as shown in drawing 9, it turns out that a thin film is formed using atomic layer vacuum deposition.

[0044] However, the difference in an incubation cycle is seen between the conventional technique (it displays in -) using a steam as the 2nd reactant (B), and this invention (it displays in O) using ozone. That is, to vacuum evaporation being made from an initial cycle, with the conventional technique, after the latent period of 12 cycles passes, a thin film is vapor-deposited without an incubation cycle by this invention. Since an initial interface is formed of a heterogeneous reaction, as for this, it means that an aluminum oxide film is formed more stably [ the case of this invention ].

[0045] Drawing 10 is a graph which shows the stress hysteresis by the temperature of the

aluminum oxide film formed of the gestalt of operation of the 1st of the former and this invention.

[0046] The stress hysteresis (it displays in \*\*) of the conventional aluminum oxide film formed as the 1st reactant (A), using a steam as TMA and the 2nd reactant (B) changes the gestalt of stress to compression stress from \*\*\*\* stress at 450 degrees C. On the other hand, since the stress hysteresis (it displays in -) of the aluminum oxide film of this invention formed as the 1st reactant A, using ozone as TMA and the 2nd reactant (B) covers the total-temperature range and does not change stress mode to \*\*\*\* stress, it is understood that the film itself is more stable to heat.

[0047] Drawing 11 is a graph which shows thickness contraction by the post-annealing conditions of the aluminum oxide film formed of the gestalt of the 1st operation of a Prior art and this invention.

[0048] In the X-axis of drawing 11, N450, N750, and N830 are the samples which performed post-annealing respectively under nitrogen-gas-atmosphere (450 degrees C, 750 degrees C, and 830 degrees C), O450, O750, and O830 are the samples which performed post-annealing respectively under the oxygen ambient atmosphere (450 degrees C, 750 degrees C, and 830 degrees C), and RTO is the sample which carried out rapid thermal oxidation at 850 degrees C. It turns out that the aluminum oxide film formed of the gestalt of the 1st operation of a Prior art and this invention does not change thickness contraction (thickness percentage reduction) a lot according to the temperature and the gas conditions of post-annealing.

[0049] Drawing 12 and drawing 13 are graphs which show respectively the absorption constant and refractive index by wavelength of the aluminum oxide film formed of the gestalt of the 1st operation of a Prior art and this invention.

[0050] The aluminum oxide film formed of the gestalt of the 1st operation of a Prior art and this invention expresses with a 180-900nm large wavelength range the outstanding transparency in which an absorption constant has 0.005 or less value, as shown in drawing 12. And as the refractive index of the aluminum oxide film formed of the gestalt of the 1st operation of a Prior art and this invention was shown in drawing 13, it turns out that it does not change a lot by the 180-900nm large wavelength range.

[0051] Drawing 14 is a graph which shows respectively the post-annealing temperature of the aluminum oxide film formed of the gestalt of the 1st operation of a Prior art and this invention, and the wet etch rate by the controlled atmosphere.

[0052] In the X-axis of drawing 14, after vapor-depositing "as-dep" on a substrate, it is a sample which has not carried out annealing, and N450, N750, and N830 are the samples which performed post-annealing respectively under nitrogen-gas-atmosphere (450 degrees C, 750 degrees C, and 830 degrees C). Moreover, O450, O750, and O830 are the samples which performed post-annealing respectively under the oxygen ambient atmosphere (450 degrees C, 750 degrees C, and 830 degrees C), and RTP is the sample which carried out rapid thermal oxidation under the 850-degree C oxygen ambient atmosphere. And a Y-axis expresses an etch rate when HF solution of 200:1 performs wet etching to each sample.

[0053] A wet etch rate falls as were shown in drawing 14, and annealing temperature increases regardless of annealing conditions as for the aluminum oxide film formed of the gestalt of the 1st operation of a Prior art and this invention. If post-annealing is especially performed above 800 degrees C, an etch rate will decrease rapidly to 2-3A / min. Moreover, if post-annealing is performed below 800 degrees C, it turns out that the etch rate of the aluminum oxide film by the gestalt of operation of the 1st of this invention becomes small about 30% compared with the former. This shows that it is more chemically [ than the case where the case where ozone is used as oxidation gas uses H2O as oxidation gas ] stable.

[0054] The case where the aluminum oxide film formed of the gestalt of operation of the 1st of this invention is hereafter adopted as a semiconductor device is explained.

[0055] Drawing 15 is the sectional view showing the capacitor structure of a semiconductor device where the dielectric film formed of the gestalt of operation of the 1st of this invention was adopted.

[0056] The capacitor of a semiconductor device with which the dielectric film formed of the

gestalt of operation of the 1st of this invention was adopted contains the lower electrode 205, the dielectric film 207, and the up electrode 209 which were formed on the substrate 201, for example, a silicon substrate. Among drawing 15, a reference number 203 is an interlayer insulation film, and a reference number 211 is capping film formed on the up electrode of a capacitor.

[0057] The capacitor constituted from an aluminum oxide film which constituted both said up electrode 209 and the lower electrode 205 from polish recon film by which the impurity was doped hereafter, and was formed of the gestalt of the 1st operation of a dielectric film 207 of this invention is called a "SIS capacitor." And said lower electrode 205 is constituted from polish recon film by which the impurity was doped, it constitutes from an aluminum oxide film formed of the gestalt of the 1st operation of a dielectric film 207 of this invention, and the up electrode 209 calls an "MIS capacitor" the case where it constitutes from TiN film. Moreover, the capacitor which constituted both said up electrode 209 and the lower electrode 205 from platinum group noble-metals film, for example, Pt, Ru, etc., and constituted the dielectric film 207 from an insulator layer, for example, the tantalic acid-ized film, and BST (BaSrTiO<sub>3</sub>) film is called an "MIM capacitor."

[0058] Drawing 16 is the sectional view showing the transistor structure of a semiconductor device where the dielectric film formed of the gestalt of operation of the 1st of this invention was adopted.

[0059] The semiconductor device as which the dielectric film by the gestalt of operation of the 1st of this invention was adopted possesses the gate electrode 307 as gate dielectric film 305 and the 2nd electrode as the silicon substrate 301 by which impurities, such as Lynn, arsenic, boron, and a fluorine, were doped as the 1st electrode, and a dielectric film. Among drawing 16, a reference number 303 is an impurity doping field, and expresses the source or a drain field.

[0060] Here, when comparing the transistor structure of the semiconductor device of this invention with capacitor structure, a silicon substrate 301 corresponds to a lower electrode, and the gate electrode 307 is equivalent to an up electrode. Moreover, said gate dielectric film 305 corresponds to the dielectric film of a capacitor.

[0061] Next, although the insulating property of a dielectric film is explained with reference to the expedient upper capacitor structure of explanation, it is identically applicable also with transistor structure.

[0062] Drawing 17 is a graph shown in order to explain the leakage current property by the applied voltage of the SIS capacitor with which the dielectric film formed of the conventional capacitor and the gestalt of operation of the 1st of this invention was adopted.

[0063] The SIS capacitor (it displays in O) of this invention was identically constituted, if it removed having made the formation approaches of a dielectric film differ as compared with the conventional capacitor (it displays in -). As shown in drawing 17, as for the capacitor of the former [ capacitor / of this invention / SIS ], in  $1\text{E}-7\text{ A/cm}^2$  which is a leakage current consistency permissible [ with the capacitor of a general semiconductor device ], only about 0.4V shows that applied voltage can be enlarged. Therefore, the SIS capacitor of this invention can make thickness of a dielectric film lower in a fixed leakage current value, and is advantageous to integration of a semiconductor device. In addition, a leakage current consistency "1E-7" etc. shows " $1 \times 10^{-7}$ " etc. This is the same in this specification and a drawing.

[0064] Drawing 18 is the graph of the takeoff electrical potential difference which shows the insulating property from which the leak current density by the equivalence oxide film of the SIS capacitor with which the dielectric film formed of the gestalt of the 1st operation of this invention was adopted becomes two or more  $1\text{E}-7\text{ A/cm}$ . In addition, a takeoff electrical potential difference is an electrical potential difference which shows a property which changes a low section inclination rapidly like said drawing 17.

[0065] As shown in drawing 18, in order that the thickness of an equivalence oxide film may show an insulating property with stable 35A, as for the SIS capacitor by this invention, a takeoff electrical potential difference seldom decreases. And if the thickness of an equivalence oxide film becomes 35A or less, a takeoff electrical potential difference will decrease rapidly and an

insulating property will become weak.

[0066] Drawing 19 is a graph which shows the leakage current property by the applied voltage of the MIS capacitor with which the dielectric film formed of the gestalt of operation of the 1st of this invention was adopted.

[0067] A leakage current consistency is  $1\text{E}-7\text{ A/cm}^2$ , and, in the case of the MIS capacitor of this invention, thickness of an equivalence oxide film can be made into 26.5Å with the general reference value whose electrical potential difference is 1.2V. Thus, when making thickness of an equivalence oxide film low, it is very advantageous to integration of a semiconductor device.

[0068] Drawing 20 is the graph which compared the leakage current property of the MIS capacitor with which the dielectric film formed of the gestalt of operation of the 1st of this invention was adopted, and the conventional capacitor.

[0069] As compared with the MIS capacitor of this invention, if the conventional capacitor removes a dielectric film, it is the same. As shown in drawing 20, the MIS capacitor which adopted the aluminum oxide film formed of the gestalt of operation of the 1st of this invention has the largest applied voltage, when comparing with the conventional capacitor which used the tantalic acid-ized film (TaO) and a nitride-oxide film (NO) as a dielectric film with the leakage current value of 1fA per cel. If it puts in another way, when comparing with the conventional capacitor, as for the MIS capacitor of this invention, a thin equivalence oxide film can also have the highest leakage current property. In drawing 20, the figure in a parenthesis expresses the thickness of a dielectric film.

[0070] Drawing 21 and drawing 22 are graphs which show the leakage current property by the applied voltage in the case of adopting a Prior art and the aluminum oxide film by the gestalt of operation of the 1st of this invention as capping film of an MIM capacitor respectively.

[0071] In drawing 21 and drawing 22, a "black rectangular head" expresses the MIM capacitor when having not adopted the capping film. In drawing 21, "-" is the case where an aluminum oxide film is formed as capping film by the Prior art, and "the bottom trigonum of black" expresses the case where hydrogen annealing is performed at 400 degrees C, after forming an aluminum oxide film as capping film. In drawing 22, "-" is the case where an aluminum oxide film is formed as capping film according to the gestalt of operation of the 1st of this invention, the "Kuroue trigonum" is the case where hydrogen annealing is performed at 400 degrees C, after forming an aluminum oxide film as capping film, and "the bottom trigonum of black" is the case where nitrogen annealing is performed at 700 degrees C, after forming an aluminum oxide film as capping film.

[0072] Generally, when adopting an MIM capacitor in a semiconductor device, there is a problem on which a dielectric film deteriorates at the time of hydrogen annealing used at the alloy process which follows. For this reason, on an MIM capacitor, the capping film which carries out the duty of a hydrogen barrier is formed. However, if the aluminum oxide film formed of the gestalt of operation of the 1st of this invention is adopted as capping film as shown in drawing 21, since it excels in the barrier property extremely not only by when it comes in view of the criteria of leakage current consistency  $1\text{E}-7\text{ A/cm}^2$  and an aluminum oxide film is formed as capping film but by hydrogen annealing which follows, a leakage current property is not degraded. However, if the aluminum oxide film formed of the Prior art is adopted as capping film as shown in drawing 22, the hydrogen and OH ligand of a steam will degrade the leakage current property of an MIM capacitor during vacuum evaporation.

[0073] Gestalt drawing 23 of the 2nd operation is a flow chart shown in order to explain the gestalt of the operation of the 2nd of the thin film formation approach which used the atomic layer vacuum deposition of this invention.

[0074] Termination processing which oxygen Flushing of a substrate 15 (refer to drawing 3), for example, the silicon substrate, is carried out [ processing ] by oxidization gas, and combines the dangling bond of a substrate 15 with oxygen is performed (step 21). Besides said oxygen Flushing, a dangling bond can be combined with oxygen also by approaches, such as ozone washing and formation of silicon oxide. Moreover, oxygen Flushing of said substrate 15 may not be performed if needed.

[0075] Next, after making a substrate 15 carry in to a reaction chamber 11 (to refer to drawing

3 ), 100–400 degrees C of reaction chambers 11 are kept desirable to the process temperature of 300–350 degrees C, and the process pressure of 1 – 10,000mTorr using a heater (not shown) and a pump 19 (step 23). Although said process temperature and a process pressure continue being maintained also in the process which follows, it may change, if the need is accepted.

[0076] the time amount which is made to open the 1st valve V1 to a reaction chamber 11, and is fully reversed [ reactant / 11 / (aluminum(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>TMA) / , for example, trimethylaluminum, / 1st ] in the front face of said substrate through a gas line A and the shower head 17 where said process temperature and a process pressure are maintained, 1 [ for example, ], -- it pours in for [ m seconds - ] 10 seconds (step 25). [ next, ] Thereby, chemisorption of the 1st reactant is carried out on the silicon substrate by which oxygen Flushing was carried out.

[0077] Next, where said process temperature and a process pressure are maintained, the 2nd valve V2 is made to open alternatively to a reaction chamber 11, and the primary inert gas, for example, argon gas, is purged for 0.1 – 100 seconds (step 27). Thereby, the 1st reactant by which physical adsorption was carried out on the substrate 15 is removed.

[0078] Next, where said process temperature and a process pressure are maintained, the 3rd valve V3 is made to open to a reaction chamber 11, and the oxidation gas which does not contain the 2nd reactant, for example, a hydroxylation radical, through the shower head 17 is poured in (step 29). As said 2nd reactant, N<sub>2</sub>O, O<sub>2</sub> and O<sub>3</sub>, or CO<sub>2</sub> gas can be used. Thereby, said 1st reactant and 2nd reactant by which chemisorption was carried out react mutually, and said 1st reactant is permuted by the metal–oxygen atomic layer. Although said 2nd reactant has small reactivity with the 1st reactant, though a hydroxylation radical is not generated in a metal oxide film so that it may mention later, a metal–oxygen atomic layer can be formed.

[0079] Next, where said process temperature and a process pressure are maintained, the secondary reaction chamber 11 is purged for 0.1 – 100 seconds with inert gas, and an unnecessary reactant is removed (step 31).

[0080] the time amount which is made to open the 4th valve V3 and is fully reversed [ oxides / , such as the 3rd reactant (H<sub>2</sub>O), for example, a steam etc., ] in the front face of said substrate through the shower head 17, 1 [ for example, ], -- it pours in for [ m seconds - ] 10 seconds (step 33). [ next, ] The 1st reactant and the 3rd reactant which remained without said 3rd reactant reacting among the 1st adsorbed reactant by this since reactivity with the 1st reactant is good compared with said 2nd reactant react mutually, and are permuted by the metal–oxygen atomic layer. Since the 2nd reactant and the 1st reactant which do not contain said hydroxylation radical were made to react beforehand at this time and the absolute magnitude of said 1st reactant was decreased, the metal oxide film of an atomic layer unit with which generating of a hydroxylation radical was inhibited is formed.

[0081] In the gestalt of this operation, although taken to the aluminum oxide film (aluminum 2O<sub>3</sub>) as said metal oxide film at the example TiO<sub>2</sub>, ZrO<sub>2</sub>, HfO<sub>2</sub>, Ta 2O<sub>5</sub>, Nb2O<sub>5</sub>, CeO<sub>2</sub>, Y2O<sub>3</sub>, SiO<sub>2</sub> and In 2O<sub>3</sub>, RuO<sub>2</sub>, IrO<sub>2</sub>, SrTiO<sub>3</sub>, PbTiO<sub>3</sub>, SrRuO<sub>3</sub>, CaRuO<sub>3</sub> and TiO (Ba, Sr)<sub>3</sub>, Pb(Zr, Ti) O<sub>3</sub>, (Pb, La) You may be In2O<sub>3</sub> (ITO) by which O<sub>3</sub>, RuO (Sr, calcium)<sub>3</sub>, RuO (Ba, Sr)<sub>3</sub>, and Sn were doped, or 2O<sub>13</sub> by which Zr was doped film (Zr, Ti).

[0082] Next, one cycle which purges the 3rd reaction chamber 11 for 0.1 – 100 seconds with inert gas, and removes an unnecessary reactant, consequently forms the metal oxide film of an atomic layer unit where said process temperature and a process pressure are maintained is finished (step 35). If required, after said purge, the phase which pours in and purges the 2nd reactant which does not contain the hydroxylation radical can be performed further, and the reaction of the 3rd reactant and the 1st reactant can also be inhibited to the maximum extent.

[0083] Next, it checks whether it is the propriety of the thickness of the metal oxide film formed on the substrate, for example, about 10Å – 1000Å, (step 37). Here, if it is proper thickness, the formation phase of a metal oxide film will be finished, otherwise, from the impregnation phase (step 25) of said 1st reactant to a purge phase (step 35) will be performed repeatedly periodically.

[0084] Drawing 24 thru/or drawing 27 are drawings shown in order to explain the joint relation of the reactant by which it adsorbs on a substrate, when forming an aluminum oxide film by the thin film formation approach of having used the atomic layer vacuum deposition of the gestalt of

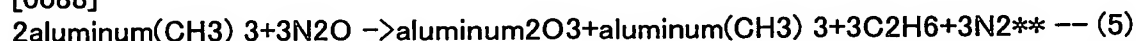
operation of the 2nd of this invention.

[0085] First, oxygen Flushing of a substrate 15, for example, the silicon substrate, is carried out, and the dangling bond of a substrate 15 is made to combine with oxygen, as shown in drawing 24 . If required, it is not necessary to perform oxygen Flushing of said substrate 15.

[0086] Next, after pouring the trimethylaluminum (aluminum<sub>3</sub> (CH<sub>3</sub>)) which is the 1st reactant into the reaction chamber 11 at which said process temperature of 100–400 degrees C and the process pressure of 1 – 10,000mTorr are maintained, it purges by argon gas. Thereby, as shown in drawing 25 , the 1st reactant adsorbs on the substrate 15 by which oxygen Flushing was carried out. That is, on a silicon substrate, various kinds of gestalten, such as Si–O, Si–O–CH<sub>3</sub>, or Si–O–aluminum–CH<sub>3</sub>, exist.

[0087] Next, the 2nd reactant which does not contain the hydroxylation radical in said reaction chamber 11, for example, N<sub>2</sub>O, and O<sub>2</sub>, O<sub>3</sub> or CO<sub>2</sub> are poured in. For example, the reaction formula in the case of using N<sub>2</sub>O as the 2nd reactant is as the following chemical formula (5).

[0088]



If N<sub>2</sub>O which does not contain the hydroxylation radical in trimethylaluminum is poured in as shown in said chemical formula 5, while trimethylaluminum is exhausted, aluminum<sub>2</sub>O<sub>3</sub> will be formed. If it puts in another way, as the 1st reactant and the 2nd reactant which were adsorbed reacted mutually and the 1st reactant was shown in drawing 26 , it will permute by the metal–oxygen atomic layer. That is, on a silicon substrate, many gestalten of Si–O–aluminum–O are formed.

[0089] Next, after pouring the 3rd reactant (H<sub>2</sub>O), for example, a steam, into a reaction chamber, it purges by argon gas. Thereby, as shown in drawing 27 , the 1st reactant which reacted with said 2nd reactant among said 1st adsorbed reactant, and remained reacts with the 3rd reactant, and is permuted by the metal–oxygen atomic layer. Since the 2nd reactant and the 1st reactant which do not contain said hydroxylation radical were made to react beforehand at this time and the absolute magnitude of said 1st reactant was decreased, the metal oxide film of an atomic layer unit with which generating of a hydroxylation radical was inhibited is formed.

[0090] Here, it explains to a detail more how the aluminum oxide film of an atomic layer unit with little absolute magnitude of a hydroxylation radical is formed.

[0091] first -- this invention -- a person -- the former -- ALD -- a method -- aluminum -- an oxide film -- forming -- a case -- said -- a chemical formula -- two -- being shown -- having had -- a reaction -- aluminum -- an oxide film -- not being desirable -- a by-product -- it is -- aluminum -- (-- OH --) -- three -- containing -- having . In order to check aluminum (OH)<sub>3</sub> which is such a by-product, this invention person performed XPS (X-ray Photoelectron Spectroscopy) analysis of the aluminum oxide film formed by the conventional ALD method.

[0092] Drawing 28 is the XPS graph of the aluminum oxide film formed by the conventional atomic layer vacuum deposition. The X-axis expresses binding energy among drawing 28 , and a Y-axis expresses the count of an arbitration unit.

[0093] When the graph of right-hand side and left-hand side is seen in piles focusing on 535.1 eV, it turns out that the peak of the aluminum oxide film formed by the conventional ALD method appears somewhat widely, without a graph lapping. If it puts in another way, since the aluminum oxide film formed by the conventional ALD method contains aluminum (OH)<sub>3</sub>, a double-width graph (b) will appear from the graph (a) with which the pure aluminum oxide film is formed.

[0094] If trimethylaluminum and a steam are made to react immediately like before when taking into consideration what is been above, aluminum (OH)<sub>3</sub> which contains the hydroxylation radical by the reaction shown in said chemical formula 2 will be made in large numbers. for this reason, in order to reduce the amount of aluminum (OH)<sub>3</sub>, the absolute magnitude of a steam and the trimethylaluminum which reacts is reduced, and if there is nothing, it will not become. By this invention, in order to make it react with a steam again after making trimethylaluminum react beforehand with N<sub>2</sub>O which does not contain the hydroxylation radical and reducing the absolute magnitude of trimethylaluminum, the aluminum oxide film of an atomic layer unit is formed in the condition with little absolute magnitude of a hydroxylation radical.

[0095] Drawing 29 and drawing 30 are graphs which show respectively the leakage current

property of the aluminum oxide film manufactured according to the gestalt of the 2nd operation of a Prior art and this invention.

[0096] With the application of the leakage current property of an aluminum oxide film, it investigated to the capacitor. Here, the polish recon film was used as an up electrode, using the polish recon film as a lower electrode of a capacitor. In drawing 29 and drawing 30, while the 1st curve (a and c) connects a lower electrode with a ground and an up electrode impresses the electrical potential difference to 0-5V, the amount of a current is measured per [ which flows through a dielectric film ] cel, and the 2nd curve (b and d) is the result of measuring on the same conditions again after the first measurement. Since there is little leakage current at the same electrical potential difference, 2V [ for example, ], as compared with drawing 29 of the former [ case / where the aluminum oxide film formed of this invention is adopted as a dielectric film ] and the distance between the 1st and the 2nd curve is also short as shown in drawing 30, it turns out that a leakage current property improves.

[0097] It is the flow chart shown in order that gestalt drawing 31 of the 3rd operation may explain the thin film formation approach using the atomic layer vacuum deposition by the gestalt of operation of the 3rd of this invention, and drawing 32 is the timing diagram which showed supply of a reactant at the time of the thin film formation using the atomic layer vacuum deposition by the gestalt of the 3rd operation of this invention. Drawing 31 and drawing 32 explain taking the case of the process which forms an aluminum oxide film.

[0098] first, a substrate 15, for example, a silicon substrate, -- oxidization or nitriding gas -- using -- nitrogen -- or oxygen Flushing is carried out and termination processing of the dangling bond of a substrate 15 is carried out with oxygen or nitrogen (step 41). Said oxygen or nitrogen Flushing may be performed using the atomic layer thin film deposition system shown in drawing 3 as it is, and may be performed using other equipments. And even if it leads approaches other than said oxygen or nitrogen Flushing, such as formation of ozone washing, silicon oxide, and a silicon nitride, a dangling bond may be made to combine with oxygen or nitrogen. Moreover, if required, it is not necessary to perform the oxygen of said substrate 15, or nitrogen Flushing.

[0099] Next, after making a substrate 15 carry in to a reaction chamber 11, 100-400 degrees C of reaction chambers 11 are kept desirable on the temperature of 300-350 degrees C, and the process conditions of the pressure of 1 - 10,000mTorr using a heater (not shown) and a pump 19 (step 43). Although it is maintained also in the step which follows and continues, said process conditions may be changed as long as it is required.

[0100] the time amount which is made to open the 1st valve V1 to a reaction chamber 11, and can fully cover the front face of said substrate through a gas line A and the shower head 17 for the 1st reactant 11, for example, the metal reactant of trimethylaluminum (aluminum(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>TMA), where said process conditions are maintained, 1 [ for example, ], -- it pours in for [ m seconds - ] 10 seconds (step 45). [ next, ] Thereby, chemisorption of the 1st reactant is carried out on oxygen or the substrate by which nitrogen Flushing was carried out.

[0101] Next, where said process conditions are maintained, the 2nd valve V2 is made to open alternatively to a reaction chamber 11, and the primary inert gas, for example, argon gas, is purged for 0.1 - 100 seconds (step 47). Thereby, the 1st reactant by which physical adsorption was carried out on the substrate 15 is removed.

[0102] Next, the oxidation gas which was made to open the 3rd valve V3 to a reaction chamber 11, and was excellent through the shower head 17 at oxidizing power, such as the 2nd reactant (H<sub>2</sub>O), for example, a steam etc., where said process conditions are maintained is poured in (step 49).

[0103] Thereby, said 1st reactant and 2nd reactant by which chemisorption was carried out react, and it is formed of chemical replacement, the thin film, i.e., the aluminum oxide film, of an atomic layer unit. That is, H of CH<sub>3</sub> and H<sub>2</sub>O of TMA reacts, and is removed as CH<sub>4</sub>, aluminum of TMA and O of H<sub>2</sub>O react, and aluminum 2O<sub>3</sub> is formed. However, since process temperature is performed at low temperature 400 degrees C or less on the occasion of said atomic layer thin film formation, TMA is not decomposed completely, consequently many impurities, such as carbon and OH bond, are formed in an aluminum oxide film.

[0104] Next, where said process conditions are maintained, the 2nd reactant by which physical

adsorption is carried out [ inert gas /, for example argon gas, ] by purging the 2nd order for 0.1 – 100 seconds in the reaction chamber 11, without [ said ] reacting is removed (step 51).

[0105] the time amount fully reversed in the front face of the substrate with which said thin film was formed in said reaction chamber through the 4th valve V4 and the shower head 17 in oxidation gas, such as the 3rd reactant for removal of said impurity, and improvement in a stoichiometry, for example, ozone etc., 1 [ for example, ], — it pours in for [ m seconds – ] 10 seconds (step 53). [ next, ] While impurities, such as this carbon contained in the thin film of said atomic layer unit if it depends, and OH bond, are removable, the stoichiometry–thin film which could solve the problem of the oxygen chip of an aluminum oxide film, consequently was excellent can be obtained.

[0106] Next, the 3rd reactant by which physical adsorption is carried out, without purging the 3rd reaction chamber 11 for 0.1 – 100 seconds with inert gas, and reacting where said process conditions are maintained is removed, and one cycle which forms the thin film of an atomic layer unit is finished (step 55).

[0107] Next, it checks whether it is the propriety of the thickness of the thin film of the atomic layer unit formed on the substrate, for example, about 10A – 1000A, (step 57). If it is proper thickness, the formation phase of a thin film will be finished, otherwise, from the impregnation phase (step 45) of said 1st reactant to the 3rd purge phase (step 55) of inert gas will be performed repeatedly periodically.

[0108] The trimethylaluminum which is a metal reactant respectively about said 1st reactant, the 2nd reactant, and the 3rd reactant in the gestalt of this operation (aluminum(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>:TMA), Although the aluminum oxide film which is a metal oxide film was formed using the ozone gas for removal of the steam which is oxidation gas, and an impurity, and improvement in a stoichiometry If the nitrogen gas for removal of TiCl<sub>4</sub> which is a metal reactant respectively about the 1st reactant, the 2nd reactant, and the 3rd reactant, NH<sub>3</sub> which is nitriding gas, and an impurity, and improvement in a stoichiometry is used, the titanium nitride which is a metal nitride can be formed.

[0109] Furthermore, according to the thin film formation approach using the atomic layer vacuum deposition of this invention, the monatomic oxide, the multiple oxide, monatomic nitride, or compound nitride other than said aluminum oxide film and a titanium nitride can also be formed. As an example of said monatomic oxide, TiO<sub>2</sub>, Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, ZrO<sub>2</sub> and HfO<sub>2</sub>, Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, CeO<sub>2</sub>, Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SiO<sub>2</sub>, In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, RuO<sub>2</sub>, or IrO<sub>2</sub> grade can be mentioned. As an example of a multiple oxide \*\* SrTiO<sub>3</sub>, PbTiO<sub>3</sub>, SrRuO<sub>3</sub>, CaRuO<sub>3</sub>, and TiO (Ba, Sr)<sub>3</sub>, Pb(Zr, Ti) O<sub>3</sub>, In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> by which O (Zr (Pb, La), Ti)<sub>3</sub>, RuO (Sr, calcium)<sub>3</sub>, and Sn were doped, In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> by which Fe was doped Or In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> by which Zr was doped can be mentioned. Moreover, SiN, NbN, ZrN, TaN, Y<sub>3</sub>N<sub>5</sub>, and AlN, GaN, WN or BN can be mentioned as an example of said monatomic nitride, and WBN, WSiN, TiSiN, TaSiN, AlSiN, or AlTiN can be mentioned as an example of said compound nitride.

[0110] Moreover, the thin film formed by the thin film formation approach using the atomic layer vacuum deposition of this invention mentioned above is applicable to a semiconductor device. As the example, gate oxide, the electrode of a capacitor, the etching prevention film, the capping film for reaction prevention, the antireflection film at the time of a photograph process, a barrier metal membrane, the film for selection vacuum evaporations, a metal gate electrode, etc. can be mentioned.

[0111] Drawing 33 is a graph which shows thickness per cycle of the aluminum oxide film formed by the atomic layer thin film formation approach of the gestalt operation of the 3rd of this invention.

[0112] In drawing, the X-axis expresses the number of cycles. Here, one cycle includes impregnation of the 1st reactant, the purge of the 1st reactant by which physical adsorption was carried out, impregnation of the 2nd reactant, the purge of the 2nd reactant by which physical adsorption was carried out, impregnation of the 3rd reactant, and the purge phase of the 3rd reactant by which physical adsorption was carried out. Moreover, a Y-axis expresses the thickness of an aluminum oxide film. Since according to the thin-film-fabrication approach of this invention an aluminum oxide film grows by the thickness of 1.1A per cycle and thickness increases in linearity in proportion to the number of cycles as shown in drawing 33 , it turns out

that an aluminum oxide film is easily formed by atomic layer vacuum deposition.

[0113] Drawing 34 is a graph shown in order to explain the uniformity coefficient in the substrate of the aluminum oxide film formed by the atomic layer thin film formation approach according to the gestalt of operation of the 3rd of this invention.

[0114] The X-axis doubles four points every 90 degrees from the circle which has the radius of 3.5 inches centering on four points and said center point every 90 degrees from the circle which has the radius of 1.75 inches centering on the center point of a 8 inch substrate, and said center point, and expresses the measuring point of a total of nine points. Moreover, a Y-axis expresses the thickness of an aluminum oxide film. As shown in drawing 34, it turns out that the uniformity coefficient within a 8 inches substrate is extremely excellent.

[0115] Drawing 35 and drawing 36 are the graphs which analyzed respectively the aluminum peak of the aluminum oxide film formed by the Prior art and the atomic layer thin film formation approach by the gestalt of operation of the 3rd of this invention using XPS.

[0116] In drawing, the X-axis expresses bonding energy, and a Y-axis expresses the electronic number. As the conventional aluminum oxide film was shown in drawing 35, much aluminum-aluminum bonding is seen. On the other hand, as the aluminum oxide film of this invention was shown in drawing 36, most aluminum-aluminum bondings are not seen but aluminum-O bonding is mainly seen. This shows that the aluminum oxide film of this invention is excellent in a stoichiometry.

[0117] Drawing 37 and drawing 38 are the graphs which analyzed respectively the carbon peak of the aluminum oxide film formed by the thin film formation approach using a Prior art and the atomic layer vacuum deposition by the gestalt of operation of the 3rd of this invention using XPS.

[0118] In drawing, the X-axis expresses bonding energy, and a Y-axis expresses the electronic number. A carbon peak is seen as the conventional aluminum oxide film was shown in drawing 37. This means that much carbon is contained in an aluminum oxide film. On the other hand, as the aluminum oxide film by this invention was shown in drawing 38, compared with the former, a carbon peak is hardly seen. Therefore, according to this invention, the aluminum oxide film with which impurities, such as carbon, were reduced can be obtained.

[0119] Gestalt drawing 39 of the 4th operation is a flow chart shown in order to explain the atomic layer thin film formation approach by the gestalt of operation of the 4th of this invention. The same reference number as drawing 23 expresses the same element among drawing 39.

[0120] The gestalt of operation of the 4th of this invention is the approach which combined the gestalt of the 2nd operation, and the gestalt of the 3rd operation. namely, like the gestalt of the 3rd operation after the 3rd purge of the gestalt of the 2nd operation The 4th reactant for the removal of said impurity and the improvement in a stoichiometry to said reaction chamber, For example, it is the same if what (step 36b) the 4th front face of a substrate in which said thin film was formed through the 3rd valve V3 and the shower head 17 in oxidation gas, such as ozone gas, is purged for time amount [ the fully reversed time amount ] (step 36a), for example, after pouring in for 1 m second - 10 seconds, is removed.

[0121] Since impurities contained in the metal oxide film of said atomic layer unit, such as carbon and OH bond, can be removed by this and the problem of an oxygen chip can be solved, the outstanding stoichiometry-thin film can be obtained. If it puts in another way, this invention is faced forming a thin film with atomic layer vacuum deposition, will raise the response probability between main reaction objects before casting of a main reaction object, or after casting, and will make the quality of a desired thin film, and the concentration of a by-product minimize, in order to raise the quality of the thin film which led the removal and the more perfect reaction of the impurity of a thin film other than a main reaction object. And this invention lowers the concentration of the by-product in a thin film using the reactant which does not generate a hydroxylation radical in a reaction mechanism.

[0122]

[Effect of the Invention] the above -- having stated -- as -- this invention -- depending -- an atomic layer -- vacuum deposition -- having used -- a thin film -- formation -- an approach -- depending -- if -- the -- two -- a reactant -- ( -- B -- ) -- from -- the -- one -- a reactant --

(-- A --) -- a radical -- migration -- nothing -- binding energy -- a difference -- the -- one -- a reactant -- (-- A --) -- ligand -- dissociating -- having . And the volatile gaseous-phase matter is formed of association between ligands, and this gaseous-phase matter is removed by purge. As a result, since the thin film formation approach using the atomic layer vacuum evaporation approach of this invention does not have migration of a radical, the impurity generated in a thin film according to side reaction can be reduced.

[0123] Moreover, when forming a metal oxide film using atomic layer vacuum deposition according to the thin film formation approach using the atomic layer vacuum deposition by this invention After making the 1st reactant react beforehand with the 2nd reactant which does not contain the hydroxylation radical and reducing the absolute magnitude of the 1st reactant, generation of by-products, such as a hydroxylation radical, can be made to inhibit in a metal oxide film by making the 1st reactant and the 3rd reactant containing a hydroxylation radical react again. For example, this invention can form an aluminum oxide film in the condition with little absolute magnitude of a hydroxylation radical according to making it react with a steam again, after making trimethylaluminum react beforehand with N<sub>2</sub>O which does not contain the hydroxylation radical and reducing the absolute magnitude of trimethylaluminum.

[0124] Moreover, according to the thin film formation approach using the atomic layer vacuum deposition by this invention, when using atomic layer vacuum deposition, the 3rd reactant for removal of an impurity and improvement in a stoichiometry is poured in and purged to everything but the 1st reactant for thin film formation which forms a thin film in a reaction chamber, and the 2nd reactant. Thereby, the impurity is not contained and the thin film which was moreover excellent in the stoichiometry can be obtained.

---

[Translation done.]

(19) 日本国特許庁 (J P)

## (12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号  
特開2001-152339  
(P2001-152339A)

(43) 公開日 平成13年6月5日(2001.6.5)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テマコード*(参考)
C 2 3 C	16/40	C 2 3 C	16/40
	16/34		16/34
	16/44		16/44
H 0 1 L	21/316	H 0 1 L	21/316
	21/318		21/318
			A
			C
			B
審査請求 未請求 請求項の数28 O L (全 20 頁)			

(21) 出願番号 特願2000-307849(P2000-307849)

(22) 出願日 平成12年10月6日(2000.10.6)

(31) 優先権主張番号 99P43056

(32) 優先日 平成11年10月6日(1999.10.6)

(33) 優先権主張国 韓国 (K R)

(31) 優先権主張番号 99P50902

(32) 優先日 平成11年11月16日(1999.11.16)

(33) 優先権主張国 韓国 (K R)

(31) 優先権主張番号 00P14824

(32) 優先日 平成12年3月23日(2000.3.23)

(33) 優先権主張国 韓国 (K R)

(71) 出願人 390019839

三星電子株式会社

大韓民国京畿道水原市八達区梅灘洞416

(72) 発明者 金 榮 寛

大韓民国京畿道城南市盆唐区書▲けん▼洞

87番地 韓信アパート112棟1501号

(72) 発明者 朴 泳 旭

大韓民国京畿道安養市東安区葛山洞1115番

地 セムマウルアパート301棟703号

(74) 代理人 100072349

弁理士 八田 幹雄 (外4名)

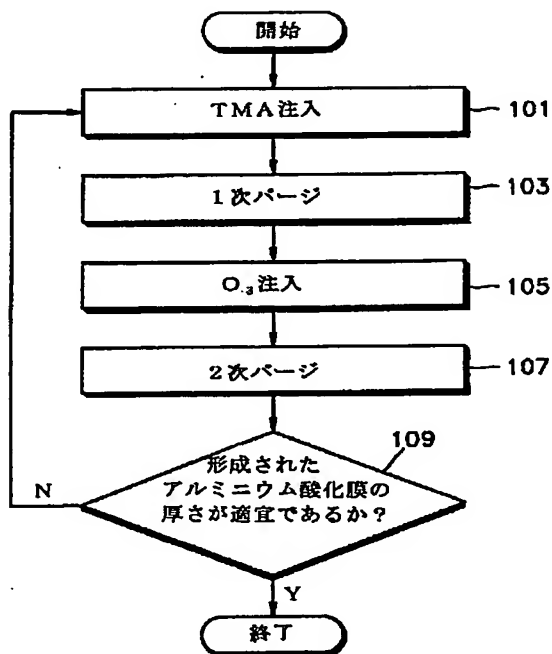
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 原子層蒸着法を用いた薄膜形成方法

## (57) 【要約】

【課題】 原子層蒸着法を用いた薄膜形成方法を提供する。

【解決手段】 基板を含む反応チャンバに薄膜をなす元素とリガンドを含む第1反応物を注入かつパージし、次に第2反応物を注入かつパージする。第2反応物を薄膜をなす元素との結合エネルギーがリガンドよりも大きい物質を用いて薄膜をなす元素と第2反応物との化学反応により薄膜を形成すると共に、副反応物の生成を防止する。または、第2反応物として水酸化基を含んでいない物質を用い、第2反応物のパージ後に水酸化基を含んでいる第3反応物と再び反応させることにより、薄膜内に水酸化基の副産物の生成を抑止する。または、第2反応物のパージ後に不純物の除去及び化学量論の向上のための第3反応物を注入及びパージする。これにより、薄膜内に不純物が含まれていず、しかも化学量論に優れた薄膜を得ることができる。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 基板を含む反応チャンバに薄膜をなす元素及びリガンドを含む第1反応物を注入して前記基板上に第1反応物を化学吸着させる段階と、

前記反応チャンバを不活性ガスでバージし、物理吸着された第1反応物を除去する段階と、

前記反応チャンバに前記薄膜をなす元素との結合エネルギーが前記リガンドよりも大きい第2反応物を注入して前記薄膜をなす元素と第2反応物との化学反応によって原子層単位の薄膜を形成すると共に、副反応物の生成なしに前記リガンドを除去する段階とを含んでなることを特徴とする原子層蒸着法を用いた薄膜形成方法。

【請求項2】 前記第1反応物は $Al(CH_3)_3$ であり、前記第2反応物は活性化された酸化剤であることを特徴とする請求項1に記載の原子層蒸着法を用いた薄膜形成方法。

【請求項3】 前記活性化された酸化剤はオゾン( $O_3$ )、プラズマ酸素( $O_2$ )またはプラズマ酸化窒素( $N_2O$ )であることを特徴とする請求項2に記載の原子層蒸着法を用いた薄膜形成方法。

【請求項4】 前記第2反応物の注入段階後に、前記チャンバを不活性ガスでバージして物理吸着された第2反応物を除去する段階をさらに具備することを特徴とする請求項1に記載の原子層蒸着法を用いた薄膜形成方法。

【請求項5】 前記第1反応物の注入段階から前記物理吸着された第2反応物の除去段階までを複数回繰り返すことを特徴とする請求項4に記載の原子層蒸着法を用いた薄膜形成方法。

【請求項6】 基板を含む反応チャンバに第1反応物を注入して前記基板上に第1反応物を化学吸着させる段階と、

前記反応チャンバを不活性ガスでバージして物理吸着された第1反応物を除去する段階と、

前記反応チャンバに水酸化基を含まない第2反応物を注入して前記化学吸着された第1反応物を金属-酸素原子層に置換させる段階と、

前記反応チャンバを不活性ガスでバージして、物理吸着された第2反応物を除去する段階と、

前記反応チャンバに第3反応物を注入して前記化学吸着された第1反応物の残余分を金属-酸素原子層に置換させて水酸化基の生成が抑止された状態で原子層単位の金属酸化膜を形成する段階とを含んでなることを特徴とする原子層蒸着法を用いた薄膜形成方法。

【請求項7】 前記第1反応物は金属反応物であり、前記水酸化基を含まない第2反応物は $N_2O$ 、 $O_2$ 、 $O_3$ または $CO_2$ であり、前記第3反応物は酸化ガスであることを特徴とする請求項6に記載の原子層蒸着法を用いた薄膜形成方法。

【請求項8】 前記第1反応物の注入段階から第3反応物の注入段階までの前記反応チャンバの温度は100～

400℃に保たれることを特徴とする請求項6に記載の原子層蒸着法を用いた薄膜形成方法。

【請求項9】 前記金属酸化膜は $Al_2O_3$ 、 $TiO_2$ 、 $ZrO_2$ 、 $HfO_2$ 、 $Ta_2O_5$ 、 $Nb_2O_5$ 、 $CeO_2$ 、 $Y_2O_3$ 、 $SiO_2$ 、 $In_2O_3$ 、 $RuO_2$ 、 $IrO_2$ 、 $SrTiO_3$ 、 $PbTiO_3$ 、 $SrRuO_3$ 、 $CaRuO_3$ 、 $(Ba, Sr)TiO_3$ 、 $Pb(Zr, Ti)O_3$ 、 $(Pb, La)(Zr, Ti)O_3$ 、 $(Sr, Ca)RuO_3$ 、 $(Ba, Sr)RuO_3$ 、 $Sn$ がドーピングされた $In_2O_3$ 、 $(ITO)$ 、または $Zr$ がドーピングされた $IrO_2$ であることを特徴とする請求項6に記載の原子層蒸着法を用いた薄膜形成方法。

【請求項10】 前記基板がシリコン基板である場合、前記第1反応物の注入前に酸化ガスを注入して基板表面のダングリングボンドを終端処理することを特徴とする請求項6に記載の原子層蒸着法を用いた薄膜形成方法。

【請求項11】 前記第3反応物の注入段階後に、前記反応チャンバを不活性ガスでバージして物理吸着された第3反応物を除去する段階をさらに含んでなることを特徴とする請求項6に記載の原子層蒸着法を用いた薄膜形成方法。

【請求項12】 前記第1反応物の注入段階から前記物理吸着された第3反応物の除去段階までを複数回繰り返すことを特徴とする請求項11に記載の原子層蒸着法を用いた薄膜形成方法。

【請求項13】 前記物理吸着された第3反応物の除去段階後に、前記反応チャンバに不純物の除去及び化学量論の向上のために第4反応物を注入する段階をさらに含んでなることを特徴とする請求項11に記載の原子層蒸着法を用いた薄膜形成方法。

【請求項14】 前記第4反応物は、オゾンガスであることを特徴とする請求項13に記載の原子層蒸着法を用いた薄膜形成方法。

【請求項15】 基板の搬入された反応チャンバに第1反応物を注入して前記基板上に前記第1反応物を化学吸着させる段階と、

前記反応チャンバを不活性ガスでバージして物理吸着された第1反応物を除去する段階と、

前記反応チャンバに第2反応物を注入して第1反応物及び第2反応物の化学置換によって原子層単位の薄膜を形成する段階と、

前記反応チャンバを不活性ガスでバージして物理吸着された第2反応物を除去する段階と、

前記薄膜の形成された反応チャンバに不純物の除去及び化学量論の向上のために第3反応物を注入する段階とを含んでなることを特徴とする原子層蒸着法を用いた薄膜形成方法。

【請求項16】 前記第1反応物は金属反応物であり、第2及び第3反応物は酸化ガスであることを特徴とする請求項15に記載の原子層蒸着法を用いた薄膜形成方

法。

【請求項17】 前記薄膜は単原子酸化物もしくは複合酸化物からなる金属酸化膜であることを特徴とする請求項15に記載の原子層蒸着法を用いた薄膜形成方法。

【請求項18】 前記単原子酸化物は $Al_2O_3$ 、 $TiO_2$ 、 $Ta_2O_5$ 、 $ZrO_2$ 、 $HfO_2$ 、 $Nb_2O_5$ 、 $CeO_2$ 、 $Y_2O_3$ 、 $SiO_2$ 、 $In_2O_3$ 、 $RuO_2$ 及び $IrO_2$ よりなる一群から選ばれたいずれか一種であることを特徴とする請求項17に記載の原子層蒸着法を用いた薄膜形成方法。

【請求項19】 前記複合酸化物は $SrTiO_3$ 、 $PbTiO_3$ 、 $SrRuO_3$ 、 $CaRuO_3$ 、 $(Ba, Sr)TiO_3$ 、 $Pb(Zr, Ti)O_3$ 、 $(Pb, La)(Zr, Ti)O_3$ 、 $(Sr, Ca)RuO_3$ 、 $Sn$ がドーピングされた $In_2O_3$ 、 $Fe$ がドーピングされた $In_2O_3$ 、及び $Zr$ がドーピングされた $In_2O_3$ よりなる一群から選ばれたいずれか一種であることを特徴とする請求項17に記載の原子層蒸着法を用いた薄膜形成方法。

【請求項20】 前記第1反応物は金属反応物であり、第2及び第3反応物は窒化ガスであることを特徴とする請求項15に記載の原子層蒸着法を用いた薄膜形成方法。

【請求項21】 前記薄膜は単原子窒化物もしくは複合窒化物よりなる金属窒化膜であることを特徴とする請求項15に記載の原子層蒸着法を用いた薄膜形成方法。

【請求項22】 前記単原子窒化物は $SiN$ 、 $NbN$ 、 $ZrN$ 、 $TiN$ 、 $TaN$ 、 $YaN$ 、 $AlN$ 、 $GaN$ 、 $WN$ 及び $BN$ よりなる一群から選ばれたいずれか一種であることを特徴とする請求項21に記載の原子層蒸着法を用いた薄膜形成方法。

【請求項23】 前記複合窒化物は $WBN$ 、 $WSiN$ 、 $TiSiN$ 、 $TaSiN$ 、 $AlSiN$ 及び $AlTiN$ よりなる一群から選ばれたいずれか一種であることを特徴とする請求項21に記載の原子層蒸着法を用いた薄膜形成方法。

【請求項24】 前記第3反応物の注入段階後に、前記反応チャンバを不活性ガスでバージして物理吸着された第3反応物を除去する段階をさらに含んでなることを特徴とする請求項15に記載の原子層蒸着法を用いた薄膜形成方法。

【請求項25】 前記基板がシリコン基板である場合、前記第1反応物の注入前に酸化ガスまたは窒化ガスをさらに注入して基板表面のダングリングボンドを終端処理することを特徴とする請求項15に記載の原子層蒸着法を用いた薄膜形成方法。

【請求項26】 前記第1反応物の注入段階から第3反応物の注入段階までの前記反応チャンバの温度は $100 \sim 400^\circ C$ に保たれることを特徴とする請求項15に記載の原子層蒸着法を用いた薄膜形成方法。

【請求項27】 前記第3反応物の注入段階後に、前記

反応チャンバを不活性ガスでバージして物理吸着された第3反応物を除去する段階をさらに含んでなることを特徴とする請求項15に記載の原子層蒸着法を用いた薄膜形成方法。

【請求項28】 前記第1反応物の注入段階から前記物理吸着された第3反応物の除去段階までを複数回繰り返して行うことを特徴とする請求項27に記載の原子層蒸着法を用いた薄膜形成方法。

【発明の詳細な説明】

10 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、薄膜形成方法に係り、より詳細には、原子層蒸着法(Atomic Layer Deposition, ALD)を用いた薄膜形成方法に関する。

【0002】

【従来の技術】一般的に、薄膜は、半導体素子の誘電膜、液晶表示素子の透明な導電体及び電子発光薄膜表示素子の保護層など、各種の用途で使われる。前記薄膜はゾルゲル法、スパッタリング法、電気メッキ法、蒸気法、化学気相蒸着法、ALD法等により形成されている。

【0003】中でも、ALD法は、化学気相蒸着法に比べて優れた段差被覆性が得られ、かつ低温工程が可能であるという長所をもっている。このようなALD法は、熱分解ではなく、各反応物の周期的な供給を通じた化学的置換により反応物を分解して薄膜を形成する方法である。ここでは、従来の原子層蒸着法を用い、半導体素子の誘電膜として用いられるアルミニウム酸化膜を形成する方法について詳細に説明する。

30 【0004】図1は、従来の原子層蒸着法を用いたアルミニウム酸化膜の形成過程を説明するためのフローチャートであり、図2Aないし図2Dは、図1に示したアルミニウム酸化膜の形成時の反応メカニズムを説明するために示す図である。

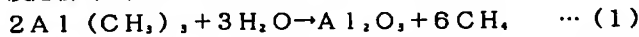
【0005】具体的には、まず、基板(S)の搬入された反応チャンバ(図示せず)に第1反応物(A)、すなわち、薄膜をなすアルミニウム( $a_1$ )とメチルリガンド( $a_2$ )よりなるトリメチルアルミニウム( $Al(CH_3)_3$ )、「TMA」と称する)を注入する(ステップ1)。

40 【0006】次に、物理吸着されている第1反応物(A)を不活性ガスのバージにより除去する(ステップ3)。これにより、図2Aに示されたように、基板(S)上に第1反応物(A)が化学吸着される。

【0007】次に、第1反応物(A)の化学吸着された反応チャンバに第2反応物(B)、すなわち、酸素( $b_1$ )と水素ラジカル( $b_2$ )よりなる水蒸気( $H_2O$ )を注入する(ステップ5)。これにより、図2Bに示されたように、第2反応物(B)が第1反応物(A)に化学吸着される。

50

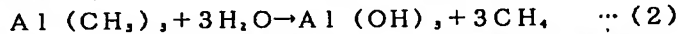
【0008】ここで、前記化学吸着された第2反応物(B)の水素ラジカル( $b_2$ )は、図2Cに示されたように、第1反応物(A)のメチルリガンド( $a_1$ )に移動して第1反応物(A)からメチルリガンドが分離される。すると、下記化学式(1)及び図2Dに示されたように、前記移動した第2反応物(B)の水素ラジカル( $b_2$ )が分離された第1反応物(A)のメチルリガンド



次に、前記 $CH_4$ よりなる揮発性の気相物質(D)と反応していない水蒸気は不活性ガスのバージによって除去する(ステップ7)。

【0010】次に、前記形成されたアルミニウム酸化膜(C)の厚さが適宜であるかどうかを確認し(ステップ9)、必要ならば前記ステップ1からステップ7までの段階を周期的に繰り返す。

※



このように副反応が発生する場合、アルミニウム酸化膜(C)内に好ましくない不純物、例えば、 $Al(OH)_3$ が含まれる。このように $Al(OH)_3$ などの不純物が含まれると、所望の薄膜特性が得られなくなる。特に、含 $Al(OH)_3$ の前記アルミニウム酸化膜を半導体素子の誘電膜に適用する場合電子のトラップサイトや電流リークサイトとして作用し、誘電膜の性質を低下させる結果となる。

【0013】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、上記事情に鑑みて成されたものであり、その目的は、原子層蒸着法を用いる場合に、好ましくない不純物の形成を抑止して化学量論に優れた薄膜が得られる薄膜形成方法を提供することである。

【0014】

【課題を解決するための手段】前記目的を達成するために、本発明による原子層蒸着法を用いた薄膜形成方法は、基板を含む反応チャンバに、薄膜をなす元素及びリガンドを含む第1反応物を注入して、前記基板上に第1反応物を化学吸着させる。次に、前記反応チャンバを不活性ガスでバージして物理吸着された第1反応物を除去する。続いて、前記反応チャンバに前記薄膜をなす元素との結合エネルギーが前記リガンドよりも大きい第2反応物を注入して前記薄膜をなす元素及び第2反応物の化学反応によって原子層単位の薄膜を形成すると共に、副反応物の生成なしに前記リガンドを除去することを特徴とする。

【0015】特に、本発明では、第2反応物(B)から第1反応物(A)へのラジカルの移動なしに結合エネルギーの違いにより第1反応物(A)のリガンドが分離される。そして、リガンド間の結合によって揮発性の気相物質が形成され、この気相物質はバージにより除去される。これにより、本発明では、ラジカルの移動がないため副反応による薄膜内の不純物の生成を抑止でき、その

\*ド( $a_2$ )と反応して $CH_4$ よりなる揮発性の気相物質(D)を形成する。そして、基板(S)上には第1反応物(A)のアルミニウム( $a_1$ )及び第2反応物(B)の酸素( $b_1$ )の反応によりアルミニウム酸化膜(C)が形成される。この反応を化学式で示すと、下記(1)式のとおりである。

【0009】

※【0011】ところが、従来のALD法は、水素ラジカル( $b_2$ )の移動によってメチルリガンド( $a_2$ )が除去されるため、下記化学式2に示されたように、水素ラジカル( $b_2$ )の移動に応じて残存するOHラジカルによって副反応が発生する。この反応を化学式で示すと、下記(2)式のとおりである。

※ 【0012】

結果、優れた化学量論的な薄膜を得ることができる。

【0016】また、本発明による原子層蒸着法を用いた薄膜形成方法は、基板(S)上に第1反応物を化学吸着させた後、反応チャンバを不活性ガスでバージして物理吸着された第1反応物を除去する。次に、前記反応チャンバに水酸化基を含まない第2反応物を注入して前記化学吸着された第1反応物を金属-酸素原子層に置換させる。次に、前記反応チャンバを不活性ガスでバージして物理吸着された第2反応物を除去する。次に、前記反応チャンバに第3反応物を注入して前記化学吸着された第1反応物の残余分を金属-酸素原子層に置換させ、水酸化基の生成が抑止された状態で原子層単位の金属酸化膜を形成する。また、前記第3反応物の注入後に、不純物の除去及び化学量論の向上のための第4反応物、例えばオゾンガスを注入し、不活性ガスでバージすることもできる。

【0017】好ましくは、前記第1反応物としては金属反応物を用い、前記水酸化基を含まない第2反応物としては $N_2O$ 、 $O_2$ 、 $O_3$ または $CO_2$ を用い、前記第3反応物としては酸化ガスを用いる。また、好ましくは、前記第1反応物の注入段階から第3反応物の注入段階までの前記反応チャンバの温度は100~400℃に保たれる。ここで、前記基板がシリコン基板である場合、前記第1反応物の注入前に酸化ガスを注入して基板の表面のダングリングボンドを終端処理することもできる。

【0018】また、本発明による原子層蒸着法を用いた薄膜形成方法は、基板(S)上に前記第1反応物を化学吸着させた後、反応チャンバを不活性ガスでバージして物理吸着された第1反応物を除去する。次に、前記反応チャンバに第2反応物を注入して第1反応物及び第2反応物の化学置換により原子層単位の薄膜を形成する。次に、前記反応チャンバを不活性ガスでバージして物理吸着された第2反応物を除去した後、前記薄膜の形成された反応チャンバに不純物の除去及び化学量論の向上のため

めの第3反応物を注入する。

【0019】好ましくは、前記第1反応物としては金属反応物を用い、第2及び第3反応物としては酸化ガスを用いる。また、好ましくは、前記第1反応物としては金属反応物を用い、第2及び第3反応物としては窒化ガスを用いる。ここで、前記基板がシリコン基板である場合、前記第1反応物の注入前に酸化ガスまたは窒化ガスをさらに注入して基板表面のダングリングボンドを末端処理することもできる。好ましくは、前記第1反応物の注入段階から第3反応物の注入段階までの前記反応チャン

10 パの温度は100～400℃に保たれる。

【0020】本発明によると、水酸化基などの好ましくない副産物の生成を防止ないし抑止して不純物を含むことなく、かつ化学量論に優れた薄膜を得ることができる。

【0021】

【発明の実施の形態】以下、添付した図面にに基づき、本発明の実施の形態について詳細に説明する。しかし、後述する本発明の実施の形態は各種の形態に変形でき、本発明の範囲が後述する実施の形態に限定されることはない。本発明の実施の形態は当業界における通常の知識を有した者に本発明をより完全に説明するために提供されるものである。なお、図中、膜または領域の大きさまたは厚さは明細書の明確性のために誇張されている。また、ある膜が他の膜または基板の「上」にあると記載されている場合、前記ある膜が前記他の膜の上に直接的に存在することもできれば、その間に第3の膜を介在されることもできる。

【0022】図3は、本発明の原子層蒸着法を用いた薄膜形成方法に用いられる原子層薄膜形成装置を説明するための概略図である。

【0023】この原子層薄膜形成装置は、外部のヒーター（図示せず）により加熱される反応チャンパ11と、基板15、例えばシリコン基板が置かれるように前記反応チャンパ11の底面に設けられたサセプタ13と、反応ガスが前記反応チャンパ11の内部に注入されるように前記サセプタ13の上部に設けられたシャワーヘッド17と、前記反応チャンパ11の内部の圧力を調節するために前記反応チャンパ11と連結された真空ポンプ19とを具備する。

【0024】前記シャワーヘッド17には、互いに別々の2本のガス注入管A及びBが連結されている。そして、このシャワーヘッド17には、第1反応物、不活性ガス、第2反応物及び第3反応物が注入される。第1反応物は金属反応物であり、不活性ガスは窒素ガスやアルゴンガスであり、第2反応物は水酸化基を含んでいない酸化ガス、例えば $N_2O$ 、 $O_2$ 、 $O_3$ または $CO_2$ ガス、または水蒸気であり、第3反応物は水蒸気や活性化した酸化剤であって、酸素ラジカルを含んでいる物質、例えば、オゾン、プラズマ $O_2$ 、プラズマ $N_2O$ である。図3

において、便宜上第2反応物及び第3反応物を別々に構成したが、単一に構成しても良い。

【0025】そして、第1反応物及び不活性ガスは、前記ガス注入管Aを通じて反応チャンパ11の内部に注入され、第2反応物及び第3反応物は、前記ガス注入管Bを通じて反応チャンパ11の内部に注入される。ここで、前記第1反応物と第2反応物及び第3反応物のガスを別々にしたのは、単一のガス管（AまたはB）内での反応物間の反応を抑止するためである。

【0026】前記第1反応物及び前記不活性ガスは、各々第1弁V1及び第2弁V2により反応チャンパ11の内部への注入が制御され、前記第2反応物及び第3反応物は各々第3弁V3、第4弁V4によって前記反応チャンパ11の内部への注入が制御される。

【0027】以下、図3の原子層薄膜形成装置を用いた薄膜形成方法の各種の実施の形態について説明する。

【0028】第1の実施の形態

図4Aないし図4Dは、本発明を適用した第1の実施の形態による原子層蒸着法を用いた薄膜形成方法の反応メカニズムを説明するための図面である。

【0029】まず、基板（図3の15）、例えばシリコン基板の搬入された反応チャンパ11に、薄膜をなす元素（ $a_1$ ）とリガンド（ $a_2$ ）よりなる第1反応物（A）を注入して基板15上に第1反応物（A）を化学吸着させた後、物理吸着されている第1反応物（A）を不活性ガスのバージにより除去する（図4A参照）。

【0030】次に、第1反応物（A）の吸着された反応チャンパ11に第2反応物（B）を注入する。これにより、第2反応物（B）は第1反応物（A）に化学吸着される。ここで、前記第2反応物（B）としては、第1反応物（A）との反応性が高い不完全な物質を用いる。そして、第2反応物（B）としては、前記第2反応物（B）と第1反応物（A）の薄膜をなす元素（ $a_1$ ）との結合エネルギーが前記第1反応物（A）の薄膜をなす元素（ $a_1$ ）とリガンド（ $a_2$ ）との結合エネルギーよりも大きい物質を用いる（図4B参照）。

【0031】図4Cを参照すれば、前記第2反応物（B）と第1反応物（A）の薄膜をなす元素（ $a_1$ ）との結合エネルギーが前記第1反応物（A）の薄膜をなす元素（ $a_1$ ）とリガンド（ $a_2$ ）との結合エネルギーよりも大きいため、第2反応物（B）は第1反応物（A）の薄膜をなす元素（ $a_1$ ）と結合しようとし、かつ第1反応物（A）からリガンド（ $a_2$ ）は分離される。

【0032】次に、前記第1反応物（A）から分離されたリガンド（ $a_2$ ）は不安定な状態であるため、リガンド（ $a_2$ ）間の結合によって揮発性の気相物質（D）を形成する。そして、基板15上には第1反応物（A）の薄膜をなす元素（ $a_1$ ）及び第2反応物（B）の反応によって原子層単位の薄膜（C）が形成される。前記揮発性の気相物質（D）は不活性ガスのバージによって除去

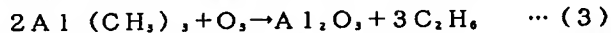
される(図4D参照)。

【0033】次に、図4Aないし図4Dに示された結合エネルギーの違いを用いた薄膜形成方法をアルミニウム酸化膜の形成過程に適用した場合を例にとって説明する。

【0034】図5は、前記第1の実施の形態によるアルミニウム酸化膜の形成過程を説明するためのフローチャートであり、図6Aないし図6Dは、図5の原子層蒸着法を用いてアルミニウム酸化膜を形成するときの反応メカニズムを説明するための図面である。

【0035】まず、基板(図3の15)、例えばシリコン基板の搬入された反応チャンバ11に、第1反応物として薄膜をなすアルミニウム( $a_1$ )とメチルリガンド( $a_2$ )よりなるトリメチルアルミニウム( $Al(CH_3)_3$ 、TMA:「A」)を注入する(ステップ101)。次に、物理吸着されているTMAを不活性ガスで1次バージして除去する(ステップ103)。これにより、図6Aに示されたように、基板15上にTMAが化学吸着される。

【0036】次に、TMAの吸着された反応チャンバ11に、第2反応物として活性化した酸化剤であるオゾン(B)を注入する(ステップ105)。これにより、オゾン(B)は、図6Bに示されたように、TMAのアル\*



次に、前記反応チャンバを不活性ガスで2次バージして前記の揮発性の気相物質(D)と反応してないメチルリガンド( $a_2$ )を除去する(ステップ107)。続いて、前記形成されたアルミニウム酸化膜の厚さが適宜であるかどうかを確認し(ステップ109)、必要ならば前記ステップ101からステップ107までの段階を周期的に繰り返す。

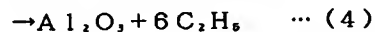
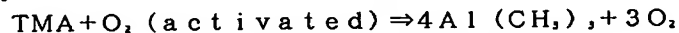


図7及び図8は各々、従来の技術及び本発明の第1の実施の形態によってアルミニウム酸化膜を形成するときのRGA(Residual gas analysis)データを示すグラフである。図7及び図8において、矢印で表示された区間がアルミニウム酸化膜が形成される区間である。

【0041】前述したように、第2反応物(B)と第1反応物(A)との反応メカニズムに応じて除去されるリガンドの形態が異なるため、工程中に発生する物質も異なってくる。すなわち、従来は、図7のように、第1反応物(A)としてTMAを、そして第2反応物(B)として水蒸気( $H_2O$ )を使用する場合には、水蒸気から水素ラジカルを受けて生成された $CH_3\cdot$ 、 $CH_2\cdot$ が主な副産物として検出される。これに対し、本発明による第1の実施の形態により、図8のように、第1反応物(A)としてTMAを、そして第2反応物(B)としてオゾンを使用する場合には $CH_3$ リガンドが除去され

\*ミニウム( $a_1$ )に化学吸着される。

【0037】ここで、前記オゾン(B)は、TMAとの反応性が大きく、かつ不完全な物質である。そして、前記オゾン(B)はTMAのアルミニウム( $a_1$ )との結合エネルギーが約540kJ/molであって、前記TMAのアルミニウム( $a_1$ )とメチルリガンド( $a_2$ )との結合エネルギー(例えば、 $Al-C$ 結合エネルギー)である255kJ/molよりも大きい物質である。前記オゾン(B)とTMAの薄膜をなす元素であるアルミニウム( $a_1$ )との結合エネルギーが前記TMAの薄膜をなす元素であるアルミニウム( $a_1$ )とメチルリガンド( $a_2$ )との結合エネルギーよりも大きいため、図6Cに示されたように、TMAからメチルリガンド( $a_2$ )が分離される。

【0038】また、前記TMAから分離されたメチルリガンド( $a_2$ )は不安定な状態であるため、図6Dに示されたように、メチルリガンド( $a_2$ )間の結合によって $C_2H_6$ よりなる揮発性の気相物質(D)を形成する。そして、基板15上にはTMAの薄膜をなすアルミニウム( $a_1$ )とオゾン(B)との反応によって、下記化学式(3)に示されたように原子層単位のア

ルミニウム酸化膜(C)が形成される。



※【0040】この実施の形態では、第2反応物としてオゾンを使用した。紫外線を使ってオゾンに活性化させることもできる。また、前記活性化した酸化剤として、オゾンに代えて、下記化学式(4)に示されたように、プラズマ $O_2$ やプラズマ $N_2O$ を使用することでも

きる。

※

て、 $C_2H_5\cdot$ や $C_2H_6\cdot$ が副産物として検出されることが分かる。

【0042】図9は、従来の技術及び本発明の第1の実施の形態によりアルミニウム酸化膜を形成する場合におけるサイクル数によるアルミニウム酸化膜の厚さを示すグラフである。

【0043】原子層蒸着法は、表面調節工程であるため、各反応物の供給サイクル数により蒸着される薄膜の厚さが決定される。すなわち、サイクルに応じて線形的に厚さが増大するならば、原子層蒸着法により薄膜が形成されるということを意味する。図9に示されたように、従来及び本発明共に線形的に厚さが増大するため、原子層蒸着法を用いて薄膜が形成されるということが分かる。

【0044】ところが、第2反応物(B)として水蒸気を用いる従来技術(●にて表示)とオゾンを用いる本発明(○にて表示)との間には、潜伏サイクルの違いが見

られる。すなわち、本発明では潜伏サイクルなしに初期サイクルから蒸着がなされるのに対し、従来技術では12サイクルの潜伏期間が経過してから薄膜が蒸着される。このことは、初期界面が異質的な反応によって形成されるので、本発明の場合がより安定的にアルミニウム酸化膜が形成されるということを意味する。

【0045】図10は、従来及び本発明の第1の実施の形態によって形成されたアルミニウム酸化膜の温度によるストレス履歴を示すグラフである。

【0046】第1反応物(A)としてTMAを、そして第2反応物(B)として水蒸気を用いて形成された従来のアルミニウム酸化膜のストレス履歴(□にて表示)は、ストレスの形態が450℃で引張ストレスから圧縮ストレスに変わる。これに対し、第1反応物AとしてTMAを、そして第2反応物(B)としてオゾンを用いて形成された本発明のアルミニウム酸化膜のストレス履歴(●にて表示)は、全温度範囲に亘って引張ストレスにストレスモードが変わらないため、膜そのものが熱に対してより安定的であることが分かる。

【0047】図11は、従来の技術及び本発明の第1実施の形態によって形成されたアルミニウム酸化膜の後アニーリング条件による厚さ収縮率を示すグラフである。

【0048】図11のX軸においてN450、N750、N830は各々450℃、750℃、830℃の酸素雰囲気下で後アニーリングを行ったサンプルであり、O450、O750、O830は各々450℃、750℃、830℃の酸素雰囲気下で後アニーリングを行ったサンプルであり、RTOは850℃で急速熱酸化させたサンプルである。従来の技術及び本発明の第1実施の形態によって形成されたアルミニウム酸化膜は、後アニーリングの温度及びガス条件によって厚さ収縮率(厚さ減少率)が大きく変わらないことが分かる。

【0049】図12及び図13は各々、従来の技術及び本発明の第1実施の形態によって形成されたアルミニウム酸化膜の波長による吸収常数及び屈折率を示すグラフである。

【0050】従来の技術及び本発明の第1実施の形態によって形成されたアルミニウム酸化膜は、図12に示されたように、180~900nmの広い波長帯で吸収常数が0.005以下の値を有する優れた透明度を表す。そして、従来の技術及び本発明の第1実施の形態によって形成されたアルミニウム酸化膜の屈折率は、図13に示されたように、180~900nmの広い波長帯で大きく変わらないことが分かる。

【0051】図14は、従来の技術及び本発明の第1実施の形態によって形成されたアルミニウム酸化膜の後アニーリング温度及び雰囲気ガスによる湿式エッチング速度を各々示すグラフである。

【0052】図14のX軸において、「as-dep」は基板上に蒸着した後にアニーリングしていないサン

ルであり、N450、N750、N830は各々450℃、750℃、830℃の酸素雰囲気下で後アニーリングを行なったサンプルである。また、O450、O750、O830は各々450℃、750℃、830℃の酸素雰囲気下で後アニーリングを行ったサンプルであり、RTPは850℃の酸素雰囲気下で急速熱酸化させたサンプルである。そして、Y軸は、各々のサンプルに対して200:1のHF溶液で湿式エッチングを行ったときのエッチング速度を表す。

【0053】図14に示されたように、従来の技術及び本発明の第1実施の形態によって形成されたアルミニウム酸化膜は、アニーリング条件に無関係にアニーリング温度が増大するに従って湿式エッチング速度が落ちる。特に、800℃以上で後アニーリングを行えば、エッチング速度が2~3Å/minに急減する。また、800℃以下で後アニーリングを行えば、本発明の第1の実施の形態によるアルミニウム酸化膜のエッチング速度が従来に比べて約30%小さくなることが分かる。これより、オゾンを酸化ガスとして用いる場合がH<sub>2</sub>Oを酸化ガスとして用いる場合よりも化学的に安定していることが分かる。

【0054】以下、本発明の第1の実施の形態によって形成されたアルミニウム酸化膜を半導体素子に採用した場合について説明する。

【0055】図15は、本発明の第1の実施の形態によって形成された誘電膜が採用された半導体素子のキャパシタ構造を示す断面図である。

【0056】本発明の第1の実施の形態によって形成された誘電膜が採用された半導体素子のキャパシタは、基板201、例えばシリコン基板上に形成された下部電極205、誘電膜207及び上部電極209を含む。図15中、参照番号203は層間絶縁膜であり、参照番号211はキャパシタの上部電極上に形成されるキャッピング膜である。

【0057】以下、前記上部電極209及び下部電極205の両方を不純物のドーピングされたポリシリコン膜で構成し、かつ誘電膜207を本発明の第1の実施の形態によって形成されたアルミニウム酸化膜で構成したキャパシタを「SISキャパシタ」と呼ぶ。そして、前記下部電極205を不純物のドーピングされたポリシリコン膜で構成し、誘電膜207を本発明の第1の実施の形態によって形成されたアルミニウム酸化膜で構成し、上部電極209はTiN膜で構成した場合を「MISキャパシタ」と呼ぶ。また、前記上部電極209及び下部電極205の両方を白金族貴金属膜、例えばPt、Ru等で構成し、誘電膜207を絶縁膜、例えばタンタル酸化膜やBST(BaSrTiO<sub>3</sub>)膜で構成したキャパシタを「MIMキャパシタ」と呼ぶ。

【0058】図16は、本発明の第1の実施の形態によって形成された誘電膜が採用された半導体素子のトラン

ジスタ構造を示す断面図である。

【0059】本発明の第1の実施の形態による誘電膜が採用された半導体素子は、第1電極としてリン、ヒ素、ボロン、フッ素などの不純物がドーピングされたシリコン基板301と、誘電膜としてゲート絶縁膜305と、第2電極としてゲート電極307とを具備する。図16中、参照番号303は不純物ドーピング領域であって、ソースまたはドレイン領域を表す。

【0060】ここで、本発明の半導体素子のトランジスタ構造は、キャパシタ構造と比較するとき、シリコン基板301は下部電極に対応し、ゲート電極307は上部電極に対応する。また、前記ゲート絶縁膜305はキャパシタの誘電膜に対応する。

【0061】次に、説明の便宜上キャパシタ構造を参照して誘電膜の絶縁特性を説明するが、トランジスタ構造でも同一に適用できる。

【0062】図17は、従来のキャパシタ及び本発明の第1の実施の形態によって形成された誘電膜が採用されたSISキャパシタの印加電圧による漏れ電流特性を説明するために示すグラフである。

【0063】本発明のSISキャパシタ(○にて表示)は、従来のキャパシタ(●にて表示)と比較して、誘電膜の形成方法を異ならしめたことを除いては同一に構成した。図17に示されたように、一般的な半導体素子のキャパシタで許容可能な漏れ電流密度である $1\text{E}-7\text{A}/\text{cm}^2$ において、本発明のSISキャパシタは従来のキャパシタよりも約0.4Vだけ印加電圧を大きくできることが分かる。したがって、本発明のSISキャパシタは一定の漏れ電流値で誘電膜の厚さをより低くでき、半導体素子の集積化に有利である。なお、漏れ電流密度「 $1\text{E}-7$ 」などは、「 $1\times 10^{-7}$ 」などを示すものである。これは本明細書および図面において同様である。

【0064】図18は、本発明の第1実施の形態によって形成された誘電膜が採用されたSISキャパシタの等価酸化膜によるリーク電流密度が $1\text{E}-7\text{A}/\text{cm}^2$ 以上になる絶縁特性を示す離陸電圧のグラフである。なお、離陸電圧とは前記図17のように、低部傾斜が急激に変わるような特性を示す電圧のことである。

【0065】図18に示したように、本発明によるSISキャパシタは、等価酸化膜の厚さが35Åまでは安定的な絶縁特性を示すため、離陸電圧があまり減少しない。そして、等価酸化膜の厚さが35Å以下になると、離陸電圧が急減されて絶縁特性が弱くなる。

【0066】図19は、本発明の第1の実施の形態によって形成された誘電膜が採用されたMISキャパシタの印加電圧による漏れ電流特性を示すグラフである。

【0067】漏れ電流密度が $1\text{E}-7\text{A}/\text{cm}^2$ であり、電圧が1.2Vである一般的な基準値で、本発明のMISキャパシタの場合、等価酸化膜の厚さを26.5Åにすることができる。このように等価酸化膜の厚さを

低くする場合、半導体素子の集積化に極めて有利である。

【0068】図20は、本発明の第1の実施の形態によって形成された誘電膜が採用されたMISキャパシタ及び従来のキャパシタの漏れ電流特性を比較したグラフである。

【0069】従来のキャパシタは、本発明のMISキャパシタと比較して、誘電膜を除いては同一である。図20に示されたように、本発明の第1の実施の形態によって形成されたアルミニウム酸化膜を採用したMISキャパシタは、セル当たり1fAの漏れ電流値で誘電膜としてタンタル酸化膜(TaO)や窒化膜-酸化膜(NO)を使用した従来のキャパシタと比較してみると、印加電圧がもっとも大きい。換言すれば、本発明のMISキャパシタは従来のキャパシタと比較してみると、薄い等価酸化膜でも最高の漏れ電流特性を有することができる。図20において、括弧内の数字は誘電膜の厚さを表わす。

【0070】図21及び図22は各々、従来の技術及び本発明の第1の実施の形態によるアルミニウム酸化膜をMIMキャパシタのキャッピング膜として採用する場合の印加電圧による漏れ電流特性を示すグラフである。

【0071】図21及び図22において、「黒四角」はキャッピング膜を採用していない場合のMIMキャパシタを表す。図21において、「●」は従来の技術によりキャッピング膜としてアルミニウム酸化膜を形成した場合であり、「黒下三角」はアルミニウム酸化膜をキャッピング膜として形成した後、400℃で水素アニーリングを行なった場合を表わす。図22において、「●」は本発明の第1の実施の形態によってキャッピング膜としてアルミニウム酸化膜を形成した場合であり、「黒上三角」はアルミニウム酸化膜をキャッピング膜として形成した後400℃で水素アニーリングを行った場合であり、「黒下三角」はアルミニウム酸化膜をキャッピング膜として形成した後700℃で窒素アニーリングを行った場合である。

【0072】一般的に、半導体素子においてMIMキャパシタを採用する場合、後続するアロイ工程で用いられる水素アニーリング時に誘電膜が劣化する問題がある。このため、MIMキャパシタ上には水素バリアーの役目をするキャッピング膜を形成する。ところが、図21に示されたように、本発明の第1の実施の形態によって形成されたアルミニウム酸化膜をキャッピング膜として採用すれば、漏れ電流密度 $1\text{E}-7\text{A}/\text{cm}^2$ の基準からみると、アルミニウム酸化膜をキャッピング膜として形成した場合だけでなく、後続する水素アニーリングによってもバリアー特性に極めて優れているので、漏れ電流特性を劣化させない。しかし、図22に示されたように、従来の技術によって形成されたアルミニウム酸化膜をキャッピング膜として採用すれば、蒸着中に水蒸気の

水素及びOHリガンドがMIMキャパシタの漏れ電流特性を劣化させる。

【0073】第2の実施の形態

図23は、本発明の原子層蒸着法を用いた薄膜形成方法の第2の実施の形態を説明するために示すフローチャートである。

【0074】基板15（図3参照）、例えばシリコン基板を酸化ガスにより酸素フラッシングして基板15のダングリングボンドを酸素と結合させる終端処理を行う（ステップ21）。前記酸素フラッシング以外にも、オゾン洗浄及びシリコン酸化膜の形成などの方法によってもダングリングボンドを酸素と結合させることができる。また、必要に応じて、前記基板15の酸素フラッシングを行わない場合もある。

【0075】次に、反応チャンバ11（図3参照）に基板15を搬入させた後、ヒーター（図示せず）及びポンプ19を使って反応チャンバ11を100～400℃、好ましくは、300～350℃の工程温度及び1～10,000mTorrの工程圧力に保つ（ステップ23）。前記工程温度及び工程圧力は後続する工程においても保たれ続けるが、必要に応じては変わることもある。

【0076】次に、前記工程温度及び工程圧力を保った状態で、反応チャンバ11に対して第1弁V1をオープンさせ、第1反応物11、例えばトリメチルアルミニウム（ $Al(CH_3)_3$ ；TMA）をガスラインA及びシャワーヘッド17を通じて前記基板の表面を十分に覆る時間、例えば1m秒～10秒間注入する（ステップ25）。これにより、酸素フラッシングされたシリコン基板上に第1反応物が化学吸着される。

【0077】次に、前記工程温度及び工程圧力を保った状態で、反応チャンバ11に対して選択的に第2弁V2をオープンさせ、不活性ガス、例えばアルゴンガスを0.1～100秒間1次バージする（ステップ27）。これにより、基板15上に物理吸着された第1反応物を取り除かれる。

【0078】次に、前記工程温度及び工程圧力を保った状態で、反応チャンバ11に対して第3弁V3をオープンさせ、シャワーヘッド17を通じて第2反応物、例えば水酸化基を含んでいない酸化ガスを注入する（ステップ29）。前記第2反応物としては、 $N_2O$ 、 $O_2$ 、 $O_3$ 、または $CO_2$ ガスを用いることができる。これにより、前記化学吸着された第1反応物及び第2反応物が互いに反応して、前記第1反応物が金属-酸素原子層に置換される。前記第2反応物は第1反応物との反応性が小さいが、後述するように、金属酸化膜内に水酸化基を発生しないながらも金属-酸素原子層を形成することができる。

【0079】次に、前記工程温度及び工程圧力を保った状態で、反応チャンバ11を不活性ガスで0.1～10

0秒間2次バージして不要な反応物を取り除く（ステップ31）。

【0080】次に、第4弁V3をオープンさせて、第3反応物、例えば水蒸気（ $H_2O$ ）などの酸化物を、シャワーヘッド17を通じて前記基板の表面を十分に覆る時間、例えば1m秒～10秒間注入する（ステップ33）。これにより、前記第3反応物は前記第2反応物に比べて第1反応物との反応性が良好であるため、吸着された第1反応物のうち反応せずに残った第1反応物及び第3反応物は互いに反応して金属-酸素原子層に置換される。このとき、前記水酸化基を含んでいない第2反応物及び第1反応物を予め反応させて前記第1反応物の絶対量を減少させたため、水酸化基の発生が抑止された原子層単位の金属酸化膜が形成される。

【0081】この実施の形態においては、前記金属酸化膜としてアルミニウム酸化膜（ $Al_2O_3$ ）に例に取っているが、 $TiO_2$ 、 $ZrO_2$ 、 $HfO_2$ 、 $Ta_2O_5$ 、 $Nb_2O_5$ 、 $CeO_2$ 、 $Y_2O_3$ 、 $SiO_2$ 、 $In_2O_3$ 、 $RuO_2$ 、 $IrO_2$ 、 $SrTiO_3$ 、 $PbTiO_3$ 、 $SrRuO_3$ 、 $CaRuO_3$ 、 $(Ba, Sr)TiO_3$ 、 $Pb(Zr, Ti)O_3$ 、 $(Pb, La)(Zr, Ti)O_3$ 、 $(Sr, Ca)RuO_3$ 、 $(Ba, Sr)RuO_3$ 、Snがドーピングされた $In_2O_3$ （ITO）、またはZrがドーピングされた $La_2O_3$ 膜であっても良い。

【0082】次に、前記工程温度及び工程圧力を保った状態で、反応チャンバ11を不活性ガスで0.1～100秒間3次バージして不要な反応物を取り除き、その結果、原子層単位の金属酸化膜を形成する一つのサイクルを終える（ステップ35）。必要ならば、前記バージ後に、水酸化基を含んでいない第2反応物を注入及びバージする段階をさらにを行い、第3反応物と第1反応物との反応を最大限に抑止することもできる。

【0083】次に、基板上に形成された金属酸化膜の厚さの適否、例えば約10Å～1000Åであるかどうかを確認する（ステップ37）。ここで、適宜な厚さならば金属酸化膜の形成段階を終え、そうでなければ前記第1反応物の注入段階（ステップ25）からバージ段階（ステップ35）までを周期的に繰り返し行う。

【0084】図24ないし図27は、本発明の第2の実施の形態の原子層蒸着法を用いた薄膜形成方法によってアルミニウム酸化膜を形成するとき、基板上に吸着される反応物の結合関係を説明するために示す図である。

【0085】まず、基板15、例えばシリコン基板を酸素フラッシングして、図24に示されたように、基板15のダングリングボンドを酸素と結合せしめる。必要ならば、前記基板15の酸素フラッシングは行わなくても良い。

【0086】次に、前記100～400℃の工程温度及び1～10,000mTorrの工程圧力が保たれる反応チャンバ11に第1反応物であるトリメチルアルミニ

10

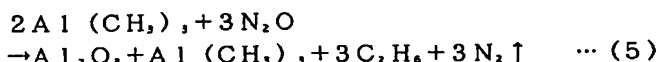
20

30

40

50

ウム ( $\text{Al}(\text{CH}_3)_3$ ) を注入した後、アルゴンガスでパージする。これにより、図25に示されたように、酸素フラッシングされた基板15上に第1反応物が吸着される。すなわち、シリコン基板上には  $\text{Si}-\text{O}$ 、 $\text{Si}-\text{O}-\text{CH}_3$  または  $\text{Si}-\text{O}-\text{Al}-\text{CH}_3$  など各種の形態が存在する。



前記化学式5に示されたように、トリメチルアルミニウムに水酸化基を含んでいない  $\text{N}_2\text{O}$  を注入すれば、トリメチルアルミニウムが消費されながら  $\text{Al}_2\text{O}_3$  が形成される。換言すれば、吸着された第1反応物及び第2反応物が互いに反応して第1反応物が、図26に示されたように、金属-酸素原子層に置換される。すなわち、シリコン基板上には  $\text{Si}-\text{O}-\text{Al}-\text{O}$  の形態がたくさん形成される。

【0089】次に、反応チャンバに第3反応物、例えば水蒸気 ( $\text{H}_2\text{O}$ ) を注入した後アルゴンガスでパージする。これにより、図27に示されたように、前記吸着された第1反応物のうち前記第2反応物と反応して残った第1反応物が第3反応物と反応して金属-酸素原子層に置換される。このとき、前記水酸化基を含んでいない第2反応物及び第1反応物をあらかじめ反応させて前記第1反応物の絶対量を減少させたため、水酸化基の発生が抑止された原子層単位の金属酸化膜が形成される。

【0090】ここで、水酸化基の絶対量が少ない原子層単位のアルミニウム酸化膜がいかに形成されるかについてより詳細に説明する。

【0091】まず、本発明者は、従来のALD法によりアルミニウム酸化膜を形成する場合、前記化学式2に示された反応によってはアルミニウム酸化膜に好ましくない副産物である  $\text{Al}(\text{OH})_3$  が含まれる。このような副産物である  $\text{Al}(\text{OH})_3$  を確認するために、本発明者は、従来のALD法により形成されたアルミニウム酸化膜のXPS (X-ray Photoelectron Spectroscopy) 分析を行った。

【0092】図28は、従来の原子層蒸着法により形成されたアルミニウム酸化膜のXPSグラフである。図28中、X軸は結合エネルギーを表し、Y軸は任意単位のカウントを表す。

【0093】従来のALD法により形成されたアルミニウム酸化膜のピークは  $535.1\text{eV}$  を中心として右側及び左側のグラフを重ねてみたとき、グラフが重ならずに少し広く現れるのが分かる。換言すれば、従来のALD法により形成されたアルミニウム酸化膜は  $\text{Al}(\text{OH})_3$  を含んでいるため、純粋なアルミニウム酸化膜が形成されているグラフ(a)よりも広幅のグラフ(b)が現れる。

【0094】以上のことを考慮してみると、従来のようにトリメチルアルミニウム及び水蒸気を直ちに反応さ

\*【0087】次に、前記反応チャンバ11に水酸化基を含んでいない第2反応物、例えば、 $\text{N}_2\text{O}$ 、 $\text{O}_2$ 、 $\text{O}_3$  または  $\text{CO}_2$  を注入する。例えば、第2反応物として  $\text{N}_2\text{O}$  を用いる場合の反応式は下記化学式(5)の通りである。

\*【0088】

せると、前記化学式2に示された反応によって水酸化基を含んでいる  $\text{Al}(\text{OH})_3$  がたくさん作られる。このため、 $\text{Al}(\text{OH})_3$  の量を減らすためには、水蒸気と反応するトリメチルアルミニウムの絶対量を減らしなければならない。本発明では、トリメチルアルミニウムを水酸化基を含んでいない  $\text{N}_2\text{O}$  とあらかじめ反応させてトリメチルアルミニウムの絶対量を減らした後に再び水蒸気と反応させるため、水酸化基の絶対量が少ない状態で原子層単位のアルミニウム酸化膜が形成される。

【0095】図29及び図30は各々、従来の技術及び本発明の第2実施の形態によって製造されたアルミニウム酸化膜の漏れ電流特性を示すグラフである。

【0096】アルミニウム酸化膜の漏れ電流特性をキャパシタに適用して調べてみた。ここで、キャパシタの下部電極としてはポリシリコン膜を用い、上部電極としてはポリシリコン膜を用いた。図29及び図30において、第1番目の曲線(a及びc)は下部電極をグラウンドと連結し、かつ上部電極は0~5Vまでの電圧を印加しながら誘電膜を通じて流れるセル当たり電流の量を測定したものであり、第2番目の曲線(b及びd)は最初の測定後に再び同一の条件で測定を行った結果である。図30に示されたように、本発明によって形成されたアルミニウム酸化膜を誘電膜として採用した場合が従来の図29と比較して同一電圧、例えば2Vで漏れ電流が少なく、かつ第1番目及び第2番目の曲線間の距離も短いため、漏れ電流特性が向上されることが分かる。

【0097】第3の実施の形態

図31は、本発明の第3の実施の形態による原子層蒸着法を用いた薄膜形成方法を説明するために示すフローチャートであり、図32は、本発明の第3実施の形態による原子層蒸着法を用いた薄膜形成時に反応物の供給を示したタイミングダイアグラムである。図31及び図32では、アルミニウム酸化膜を形成する過程を例にとって説明する。

【0098】まず、基板15、例えばシリコン基板を酸化または窒化ガスを用いて窒素または酸素フラッシングして基板15のダングリングボンドを窒素または窒素で終端処理する(ステップ41)。前記窒素または窒素フラッシングは、図3に示された原子層薄膜形成装置をそのまま用いて行っても良く、他の装置を用いて行っても良い。そして、前記窒素または窒素フラッシングの他に、オゾン洗浄、シリコン酸化膜、シリコン窒化膜の形

成などの方法を通じてもダングリングボンドを酸素または窒素と結合せしめても良い。また、必要ならば、前記基板15の酸素または窒素フラッシングは行わなくても良い。

【0099】次に、反応チャンバ11に基板15を搬入させた後に、ヒーター（図示せず）及びポンプ19を使って反応チャンバ11を100～400℃、好ましくは、300～350℃の温度及び1～10,000mTorrの圧力の工程条件に保つ（ステップ43）。前記工程条件は後続するステップにおいても保たれ続くが、

必要ならば変更しても良い。  
【0100】次に、前記工程条件を保った状態で、反応チャンバ11に対して第1弁V1をオープンさせ、第1反応物11、例えばトリメチルアルミニウム（ $\text{Al}(\text{CH}_3)_3$ ; TMA）の金属反応物をガスラインA及びシャワーヘッド17を通じて前記基板の表面を十分に覆える時間、例えば、1m秒～10秒間注入する（ステップ45）。これにより、酸素または窒素フラッシングされた基板上に第1反応物が化学吸着される。

【0101】次に、前記工程条件を保った状態で、反応チャンバ11に対して選択的に第2弁V2をオープンさせ、不活性ガス、例えばアルゴンガスを0.1～100秒間1次バージする（ステップ47）。これにより、基板15上に物理吸着された第1反応物を取り除かれる。

【0102】次に、前記工程条件を保った状態で、反応チャンバ11に対して第3弁V3をオープンさせ、シャワーヘッド17を通じて第2反応物、例えば水蒸気（ $\text{H}_2\text{O}$ ）など酸化力に優れた酸化ガスを注入する（ステップ49）。

【0103】これにより、前記化学吸着された第1反応物及び第2反応物は反応し、かつ化学置換によって原子層単位の薄膜、すなわちアルミニウム酸化膜が形成される。すなわち、TMAの $\text{CH}_3$ 及び $\text{H}_2\text{O}$ のHは反応して $\text{CH}_4$ として取り除かれ、TMAのAl及び $\text{H}_2\text{O}$ のOは反応して $\text{Al}_2\text{O}_3$ が形成される。ところが、前記原子層薄膜形成に際して、工程温度が400℃以下の低温で行われるため、TMAが完全に分解されず、その結果、アルミニウム酸化膜内に炭素やOHボンドなどの不純物がたくさん形成される。

【0104】次に、前記工程条件を保った状態で、反応チャンバ11を不活性ガス、例えばアルゴンガスを0.1～100秒間2次バージして前記反応されずに物理吸着されている第2反応物を取り除く（ステップ51）。

【0105】次に、前記反応チャンバに前記不純物の除去及び化学量論の向上のための第3反応物、例えばオゾンなどの酸化ガスを第4弁V4及びシャワーヘッド17を通じて前記薄膜の形成された基板の表面を十分に覆える時間、例えば1m秒～10秒間注入する（ステップ53）。このよれば、前記原子層単位の薄膜に含まれている炭素やOHボンドなどの不純物を除去できると共に、

アルミニウム酸化膜の酸素欠けの問題を解決でき、その結果、優れた化学量論的な薄膜を得ることができる。

【0106】次に、前記工程条件を保った状態で、反応チャンバ11を不活性ガスで0.1～100秒間3次バージして反応されずに物理吸着されている第3反応物を取り除き、原子層単位の薄膜を形成する一つのサイクルを終える（ステップ55）。

【0107】次に、基板上に形成された原子層単位の薄膜の厚さの適否、例えば約10Å～1000Åであるかどうかを確認する（ステップ57）。適宜な厚さであれば薄膜の形成段階を終え、そうでなければ前記第1反応物の注入段階（ステップ45）から不活性ガスの3次バージ段階（ステップ55）までを周期的に繰り返す。

【0108】本実施の形態において、前記第1反応物、第2反応物及び第3反応物を各々金属反応物であるトリメチルアルミニウム（ $\text{Al}(\text{CH}_3)_3$ ; TMA）、酸化ガスである水蒸気、不純物の除去及び化学量論の向上のためのオゾンガスを用いて金属酸化膜であるアルミニウム酸化膜を形成したが、第1反応物、第2反応物及び第3反応物を各々金属反応物である $\text{TiCl}_4$ 、窒化ガスである $\text{NH}_3$ 及び不純物の除去及び化学量論の向上のための窒素ガスを用いると、金属窒化膜であるチタン窒化膜を形成することができる。

【0109】さらに、本発明の原子層蒸着法を用いた薄膜形成方法によれば、前記アルミニウム酸化膜、チタン窒化膜のほかに、単原子酸化物、複合酸化物、単原子窒化物または複合窒化物を形成することもできる。前記単原子酸化物の例としては、 $\text{TiO}_2$ 、 $\text{Ta}_2\text{O}_5$ 、 $\text{ZrO}_2$ 、 $\text{HfO}_2$ 、 $\text{Nb}_2\text{O}_5$ 、 $\text{CeO}_2$ 、 $\text{Y}_2\text{O}_3$ 、 $\text{SiO}_2$ 、 $\text{In}_2\text{O}_3$ 、 $\text{RuO}_2$ または $\text{IrO}_2$ 等を挙げることができ、複合酸化物の例としては $\text{SrTiO}_3$ 、 $\text{PbTiO}_3$ 、 $\text{SrRuO}_3$ 、 $\text{CaRuO}_3$ 、 $(\text{Ba}, \text{Sr})\text{TiO}_3$ 、 $\text{Pb}(\text{Zr}, \text{Ti})\text{O}_3$ 、 $(\text{Pb}, \text{La})(\text{Zr}, \text{Ti})\text{O}_3$ 、 $(\text{Sr}, \text{Ca})\text{RuO}_3$ 、 $\text{Sn}$ がドーピングされた $\text{In}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Fe}$ がドーピングされた $\text{In}_2\text{O}_3$ または $\text{Zr}$ がドーピングされた $\text{In}_2\text{O}_3$ を挙げることができる。また、前記単原子窒化物の例として $\text{SiN}$ 、 $\text{NbN}$ 、 $\text{ZrN}$ 、 $\text{TaN}$ 、 $\text{Y}_3\text{N}_2$ 、 $\text{AlN}$ 、 $\text{GaN}$ 、 $\text{WN}$ または $\text{BN}$ を挙げることができ、前記複合窒化物の例としては $\text{WBN}$ 、 $\text{WSiN}$ 、 $\text{TiSiN}$ 、 $\text{TaSiN}$ 、 $\text{AlSiN}$ または $\text{AlTiN}$ を挙げることができる。

【0110】また、前述した本発明の原子層蒸着法を用いた薄膜形成方法によって形成された薄膜を半導体素子に適用できる。その例としては、ゲート酸化膜、キャパシタの電極、エッチング防止膜、反応防止用キャッピング膜、写真工程時の反射防止膜、バリアー金属膜、選択蒸着用膜、金属ゲート電極等を挙げることができる。

【0111】図33は、本発明の第3の実施の形態の原子層薄膜形成方法によって形成されたアルミニウム酸化

膜のサイクル当たり厚さを示すグラフである。

【0112】図においてX軸はサイクル数を表す。ここで、一つのサイクルは、第1反応物の注入、物理吸着された第1反応物のバージ、第2反応物の注入、物理吸着された第2反応物のバージ、第3反応物の注入及び物理吸着された第3反応物のバージ段階を含む。また、Y軸はアルミニウム酸化膜の厚さを表す。図33に示されたように、本発明の薄膜製造方法によれば、アルミニウム酸化膜がサイクル当たり1.1Åの厚さで成長され、サイクル数に比例して厚さが線形的に増大するため、原子層蒸着法によりアルミニウム酸化膜が容易に形成されることが分かる。

【0113】図34は、本発明の第3の実施の形態に従い原子層薄膜形成方法によって形成されたアルミニウム酸化膜の基板内の均一度を説明するために示すグラフである。

【0114】X軸は8インチ基板の中央点、前記中央点を中心として1.75インチの半径を有する円から90度おきに4点、前記中央点を中心として3.5インチの半径を有する円から90度おきに4点を合わせて計9点の測定位置を表す。またY軸はアルミニウム酸化膜の厚さを表す。図34に示されたように、8インチの基板内での均一度が極めて優れていることが分かる。

【0115】図35及び図36は各々、XPSを用い、従来の技術及び本発明の第3の実施の形態による原子層薄膜形成方法によって形成されたアルミニウム酸化膜のアルミニウムピークを分析したグラフである。

【0116】図においてX軸はボンディングエネルギーを表し、Y軸は電子の個数を表す。従来のアルミニウム酸化膜は、図35に示されたように、A1-A1ボンディングがたくさん見られる。これに対し、本発明のアルミニウム酸化膜は、図36に示されたように、A1-A1ボンディングはほとんど見られず、A1-Oボンディングが主として見られる。これより、本発明のアルミニウム酸化膜は化学量論に優れていることが分かる。

【0117】図37及び図38は各々、XPSを用い、従来の技術及び本発明の第3の実施の形態による原子層蒸着法を用いた薄膜形成方法によって形成されたアルミニウム酸化膜の炭素ピークを分析したグラフである。

【0118】図においてX軸はボンディングエネルギーを表し、Y軸は電子の個数を表す。従来のアルミニウム酸化膜は、図37に示されたように、炭素ピークが見られる。このことは、アルミニウム酸化膜内に炭素がたくさん含まれていることを意味する。これに対し、本発明によるアルミニウム酸化膜は、図38に示されたように、従来に比べて炭素ピークがほとんど見られない。したがって、本発明によれば、炭素などの不純物が低減されたアルミニウム酸化膜を得ることができる。

【0119】第4の実施の形態図39は、本発明の第4の実施の形態による原子層薄膜形成方法を説明するため

に示すフローチャートである。図39中、図23と同一の参照番号は同一の要素を表す。

【0120】本発明の第4の実施の形態は、第2の実施の形態及び第3の実施の形態を組み合わせた方法である。すなわち、第2の実施の形態の3次バージ後に、第3の実施の形態のように、前記反応チャンバに前記不純物の除去及び化学量論の向上のための第4反応物、例えばオゾンガスなどの酸化ガスを第3弁V3及びシャワーヘッド17を通じて前記薄膜の形成された基板の表面を十分に覆う時間、例えば1m秒～10秒間注入した後（ステップ36a）に4次バージする（ステップ36b）ことを除いては同様である。

【0121】これにより、前記原子層単位の金属酸化膜に含まれている炭素やOHボンドなどの不純物を取り除くことができ、酸素欠けの問題を解決できるので、優れた化学量論的な薄膜を得ることができる。換言すれば、本発明は、原子層蒸着法によって薄膜を形成するに際して、主反応物のほかに、薄膜の不純物の除去及びより完全な反応を通じた薄膜の質を向上させるために、主反応物の流し込み前または流し込み後に主反応物間の反応確率を高めて所望の薄膜の質及び副産物の濃度を最小化させる。そして、本発明は、反応メカニズムにおいて水酸化基を発生させない反応物を使って薄膜内の副産物の濃度を低める。

【0122】

【発明の効果】以上述べたように、本発明による原子層蒸着法を用いた薄膜形成方法によれば、第2反応物（B）から第1反応物（A）へのラジカルの移動なしに結合エネルギーの違いによって第1反応物（A）のリガンドが分離される。そして、リガンド間の結合によって揮発性の気相物質が形成され、かつ、この気相物質はバージによって取り除かれる。結果的に、本発明の原子層蒸着法を用いた薄膜形成方法は、ラジカルの移動がないので、副反応によって薄膜内に発生する不純物を減らすことができる。

【0123】また、本発明による原子層蒸着法を用いた薄膜形成方法によれば、原子層蒸着法を用いて金属酸化膜を形成するときに、第1反応物を水酸化基を含んでいない第2反応物とあらかじめ反応させて第1反応物の絶対量を減らした後に、第1反応物と水酸化基を含んでいる第3反応物とを再び反応させることにより、金属酸化膜内に水酸化基などの副産物の生成を抑止させることができる。例えば、本発明は、トリメチルアルミニウムを、水酸化基を含んでいないN<sub>2</sub>Oとあらかじめ反応させてトリメチルアルミニウムの絶対量を減らした後に再び水蒸気と反応させることで、水酸化基の絶対量が少ない状態でアルミニウム酸化膜を形成することができる。

【0124】また、本発明による原子層蒸着法を用いた薄膜形成方法によれば、原子層蒸着法を用いる時に反応チャンバに薄膜を形成する薄膜形成用第1反応物及び第

2 反応物のほかに、不純物の除去及び化学量論の向上のための第3反応物を注入及びパージする。これにより、不純物が含まれていず、しかも化学量論に優れた薄膜を得ることができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】 従来の原子層蒸着法を用いたアルミニウム酸化膜の形成過程を説明するためのフローチャートである。

【図2】 図1のアルミニウム酸化膜の形成時の反応メカニズムを説明するための図面である。

【図3】 本発明の原子層蒸着法を用いた薄膜形成方法に用いられた原子層薄膜形成装置を説明するための概略図である。

【図4】 本発明の第1の実施の形態による原子層蒸着法を用いた薄膜形成方法の反応メカニズムを説明するために示す図面である。

【図5】 本発明の第1の実施の形態によるアルミニウム酸化膜の形成過程を説明するためのフローチャートである。

【図6】 図5の原子層蒸着法を用いてアルミニウム酸化膜を形成する時の反応メカニズムを説明するための図面である。

【図7】 従来の技術によってアルミニウム酸化膜を形成するときのRGAデータを示すグラフである。

【図8】 本発明の第1の実施の形態によってアルミニウム酸化膜を形成するときのRGAデータを示すグラフである。

【図9】 従来の技術及び本発明の第1の実施の形態によってアルミニウム酸化膜を形成するとき、サイクル数によるアルミニウム酸化膜の厚さを示すグラフである。

【図10】 従来の技術及び本発明の第1の実施の形態によって形成されたアルミニウム酸化膜の温度によるストレス履歴を示すグラフである。

【図11】 従来の技術及び本発明の第1の実施の形態によって形成されたアルミニウム酸化膜の後アニーリング条件による厚さ収縮率を示すグラフである。

【図12】 従来の技術によって形成されたアルミニウム酸化膜の波長による吸収常数及び屈折率を示すグラフである。

【図13】 本発明の第1の実施の形態によって形成されたアルミニウム酸化膜の波長による吸収常数及び屈折率を示すグラフである。

【図14】 従来の技術及び本発明の第1の実施の形態によって形成されたアルミニウム酸化膜の後アニーリング温度及び雰囲気ガスによる湿式エッチング速度を示すグラフである。

【図15】 本発明の第1の実施の形態によって形成された誘電膜が採用された半導体素子のキャパシタ構造を示す断面図である。

【図16】 本発明の第1の実施の形態によって形成さ

れた誘電膜が採用された半導体素子のトランジスタ構造を示す断面図である。

【図17】 従来のキャパシタ及び本発明の第1の実施の形態によって形成された誘電膜が採用されたSISキャパシタの印加電圧による漏れ電流特性を説明するために示すグラフである。

【図18】 本発明の第1の実施の形態によって形成された誘電膜が採用されたSISキャパシタの等価酸化膜による離陸電圧を示すグラフである。

10 【図19】 本発明の第1の実施の形態によって形成された誘電膜が採用されたMISキャパシタの印加電圧による漏れ電流特性を示すグラフ。

【図20】 本発明の第1の実施の形態によって形成された誘電膜が採用されたMISキャパシタ及び従来のキャパシタの漏れ電流特性を比較したグラフである。

【図21】 従来の技術によるアルミニウム酸化膜をMIMキャパシタのキャッピング膜として採用する場合の印加電圧による漏れ電流特性を示すグラフである。

【図22】 本発明の第1の実施の形態によるアルミニウム酸化膜をMIMキャパシタのキャッピング膜として採用する場合の印加電圧による漏れ電流特性を示すグラフである。

【図23】 本発明の原子層蒸着法を用いた薄膜形成方法の第2の実施の形態を説明するためのフローチャートである。

【図24】 本発明の第2の実施の形態の原子層蒸着法を用いた薄膜形成方法によってアルミニウム酸化膜を形成するとき、基板上に吸着される反応物の結合関係を説明するための図面である。

30 【図25】 本発明の第2の実施の形態の原子層蒸着法を用いた薄膜形成方法によってアルミニウム酸化膜を形成するとき、基板上に吸着される反応物の結合関係を説明するための図面である。

【図26】 本発明の第2の実施の形態の原子層蒸着法を用いた薄膜形成方法によってアルミニウム酸化膜を形成するとき、基板上に吸着される反応物の結合関係を説明するための図面である。

【図27】 本発明の第2の実施の形態の原子層蒸着法を用いた薄膜形成方法によってアルミニウム酸化膜を形成するとき、基板上に吸着される反応物の結合関係を説明するための図面である。

【図28】 従来の原子層蒸着法によって形成されたアルミニウム酸化膜のXPSグラフである。

【図29】 従来の技術によって製造されたアルミニウム酸化膜の漏れ電流特性を示すグラフである。

【図30】 本発明の第2の実施の形態によって製造されたアルミニウム酸化膜の漏れ電流特性を示すグラフである。

【図31】 本発明の第3の実施の形態による原子層蒸着法を用いた薄膜形成方法を説明するためのフローチャ

ートである。

【図32】 本発明の第3の実施の形態による原子層蒸着法を用いた薄膜形成時に、反応物の供給を示すタイミング図である。

【図33】 本発明の第3の実施の形態の原子層薄膜形成方法によって形成されたアルミニウム酸化膜のサイクル当たり厚さを示すグラフである。

【図34】 本発明の第3の実施の形態による原子層薄膜形成方法によって形成されたアルミニウム酸化膜の基板内の均一度を説明するために示すグラフである。

【図35】 XPSを用い、従来の技術による原子層薄膜形成方法によって形成されたアルミニウム酸化膜のアルミニウムピークを分析したグラフである。

【図36】 XPSを用い、本発明の第3の実施の形態による原子層薄膜形成方法によって形成されたアルミニウム酸化膜のアルミニウムピークを分析したグラフである。

【図37】 XPSを用い、従来の技術による原子層蒸着法を用いた薄膜形成方法によって形成されたアルミニウム酸化膜の炭素ピークを分析したグラフである。

【図38】 XPSを用い、本発明の第3実施の形態による原子層蒸着法を用いた薄膜形成方法によって形成さ\*

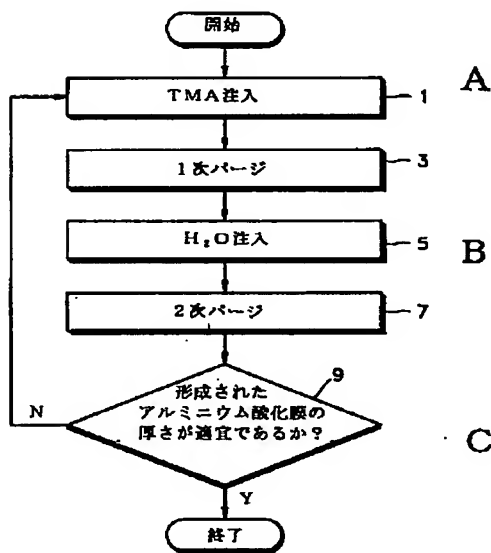
\*れたアルミニウム酸化膜の炭素ピークを分析したグラフである。

【図39】 本発明の第4の実施の形態による原子層薄膜形成方法を説明するためのフローチャートである。

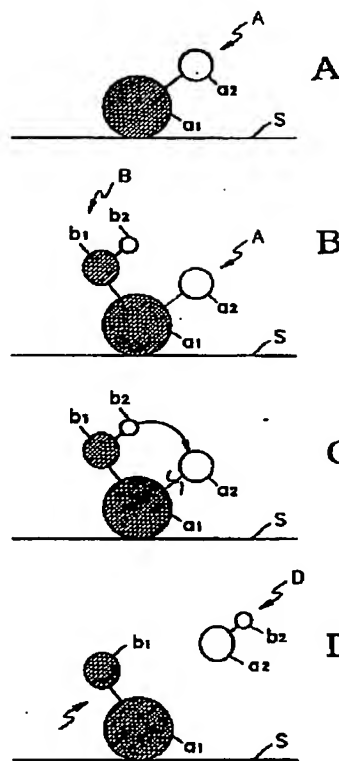
【符号の説明】

- 1 1…反応チャンバ
- 1 1…反応物
- 1 3…サセプタ
- 1 5…基板
- 10 1 7…シャワーヘッド
- 1 9…ポンプ
- 2 0 1…基板
- 2 0 3…層間絶縁膜
- 2 0 5…下部電極
- 2 0 7…誘電膜
- 2 0 9…上部電極
- 2 1 1…キャッピング膜
- 3 0 1…シリコン基板
- 3 0 3…不純物ドーピング領域
- 20 3 0 5…ゲート絶縁膜
- 3 0 7…ゲート電極
- V 1、V 2、V 3、V 4…弁

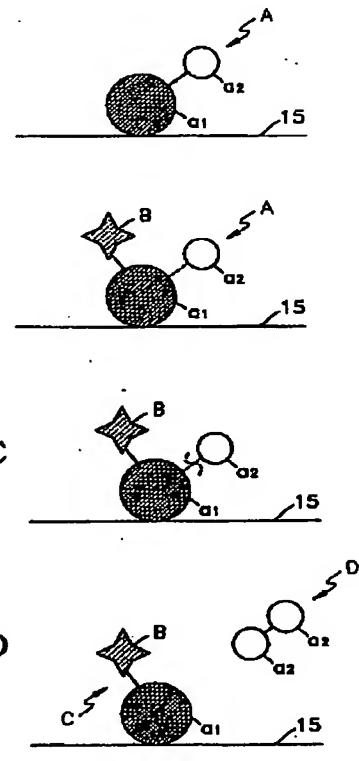
【図1】



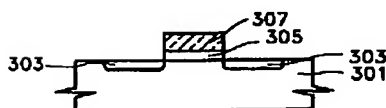
【図2】



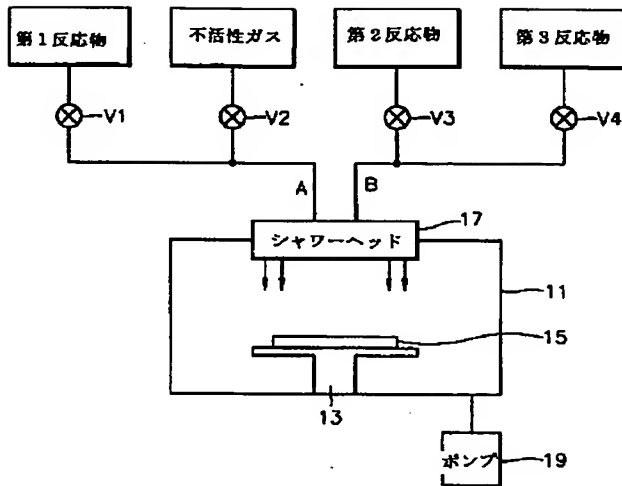
【図4】



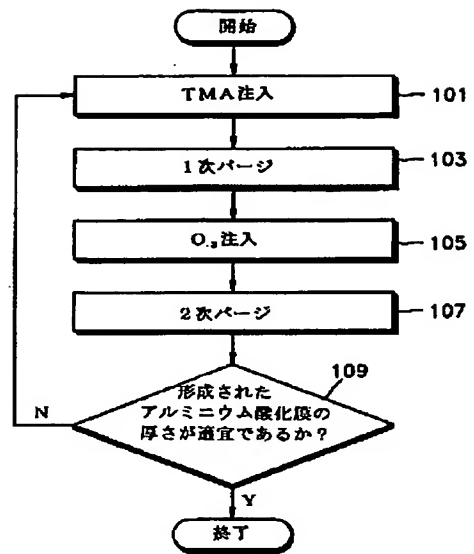
【図16】



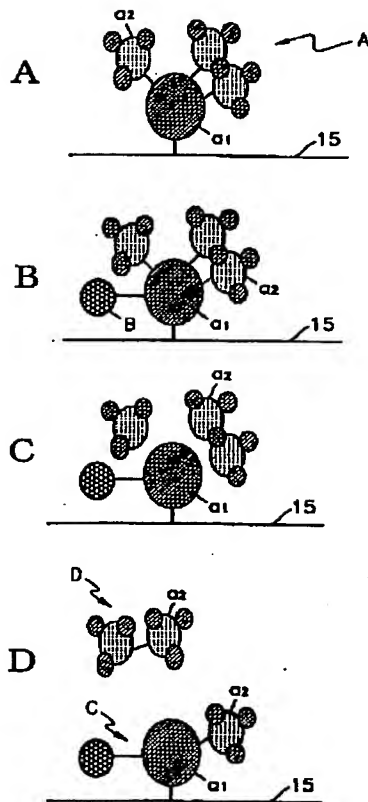
【図3】



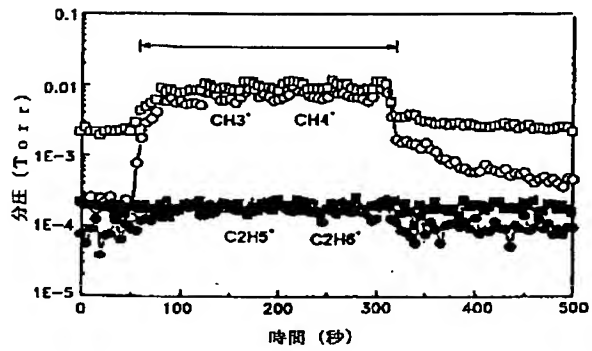
【図5】



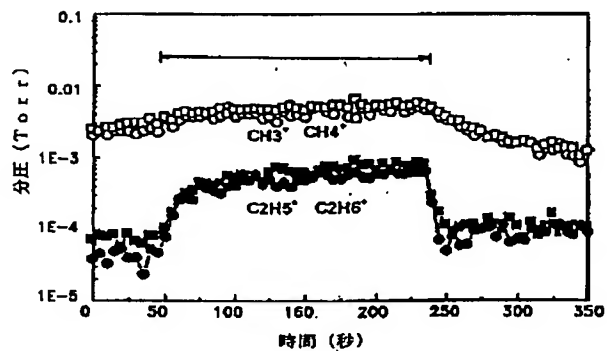
【図6】



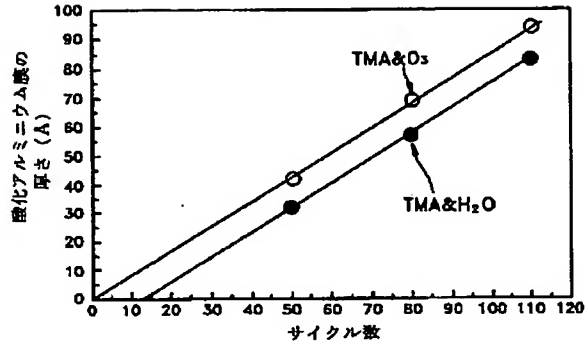
【図7】



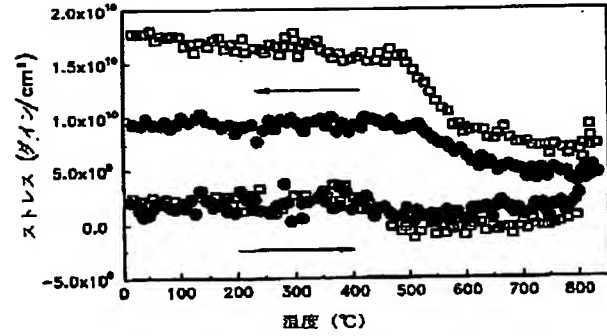
【図8】



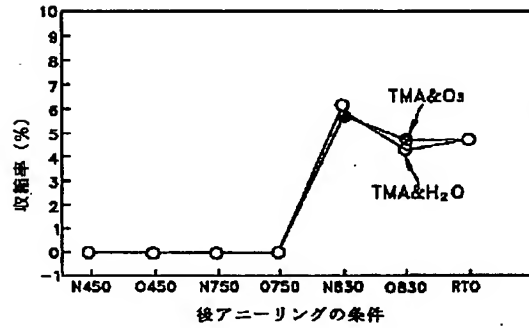
【図9】



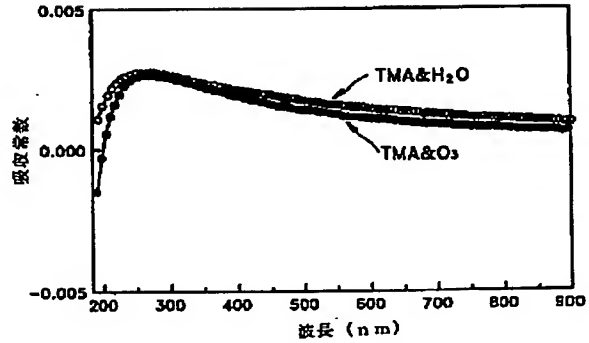
【図10】



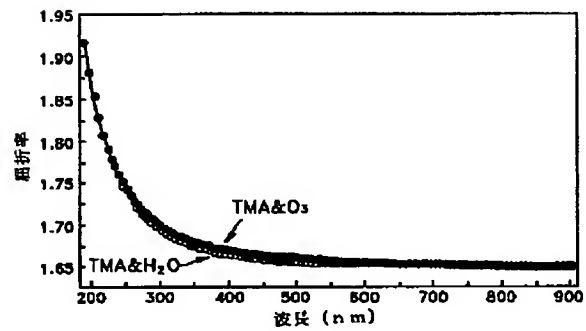
【図11】



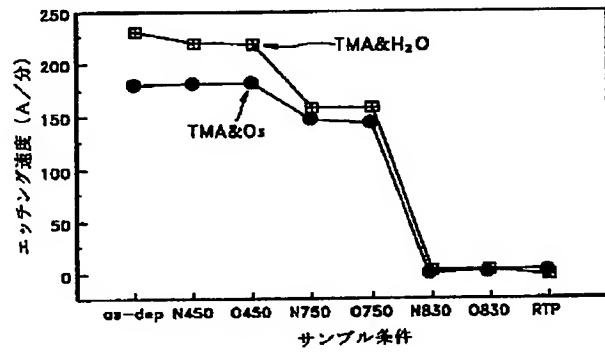
【図12】



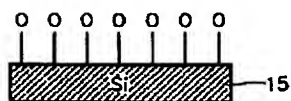
【図13】



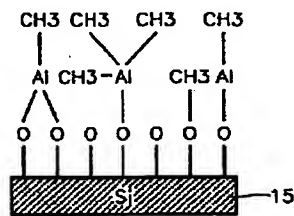
【図14】



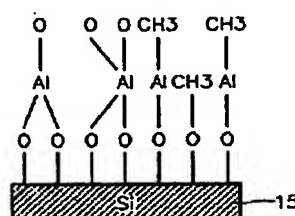
【図24】



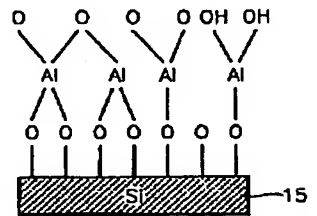
【図25】



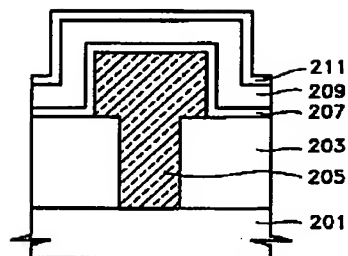
【図26】



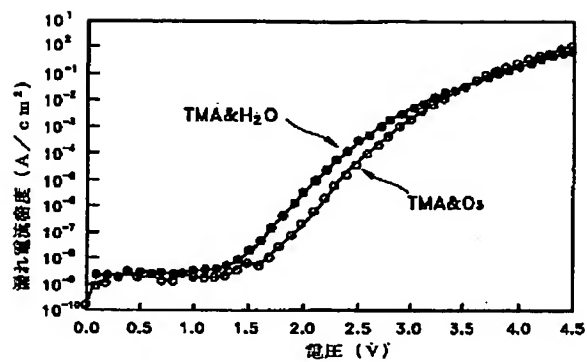
【図27】



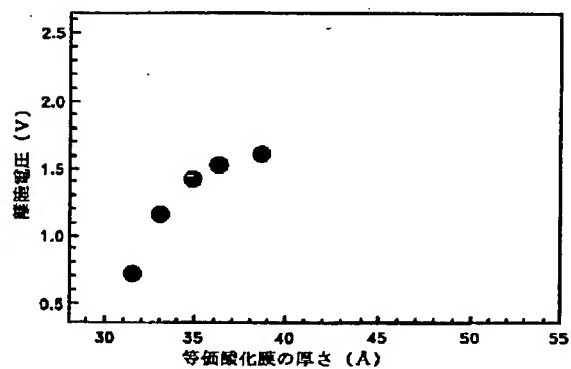
【図15】



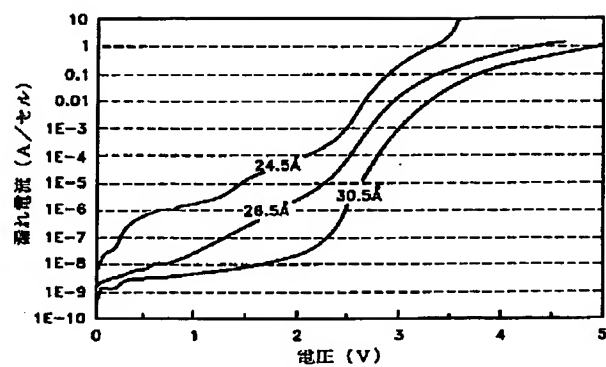
【図17】



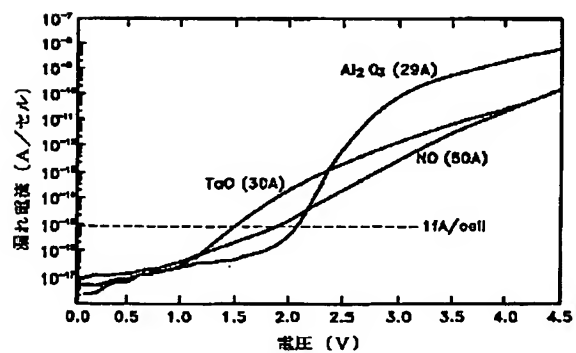
【図18】



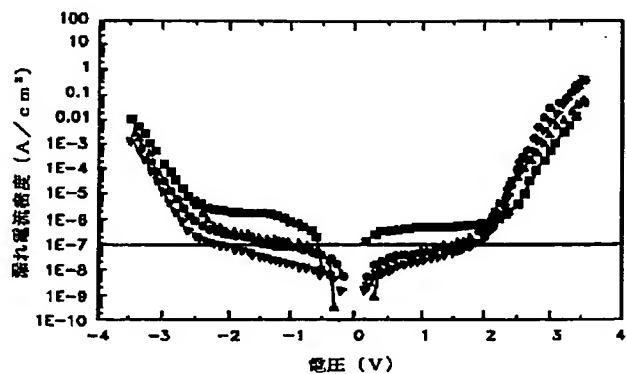
【図19】



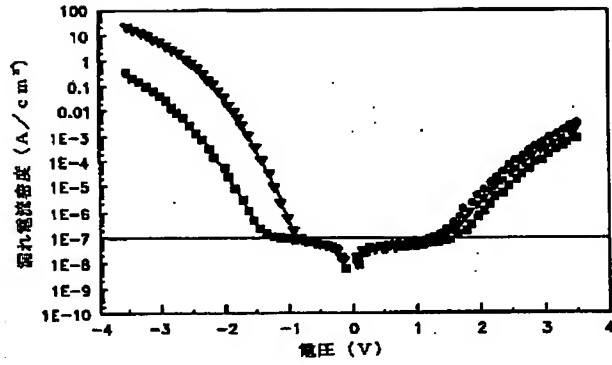
【図20】



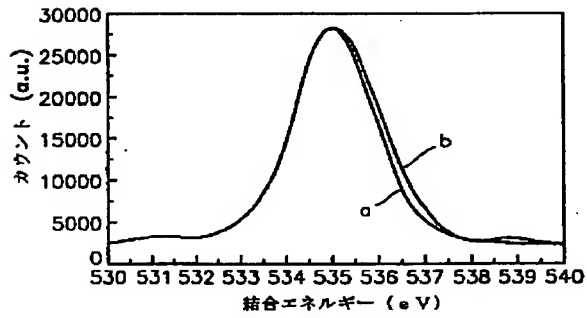
【図21】



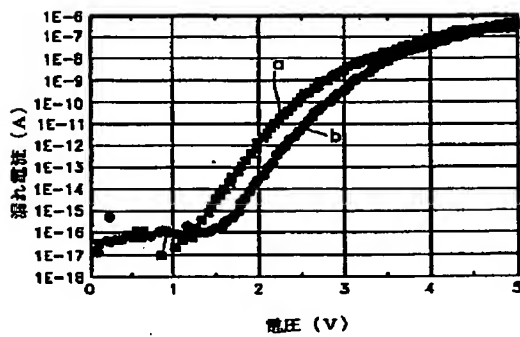
【図22】



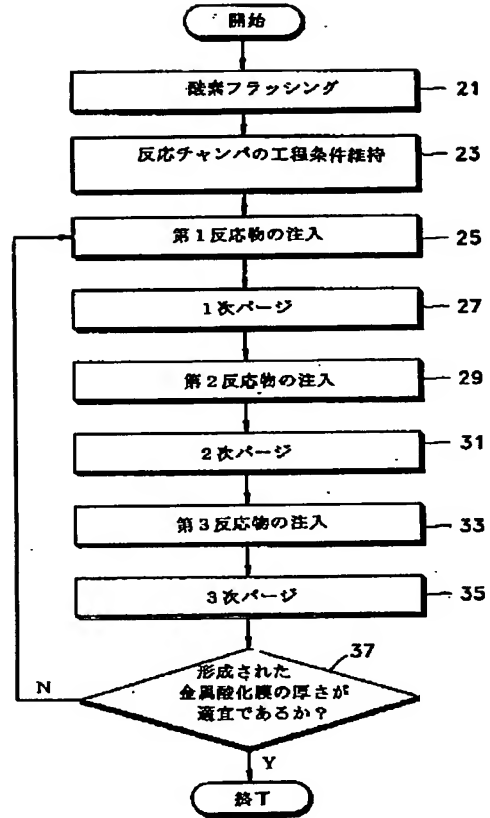
【図28】



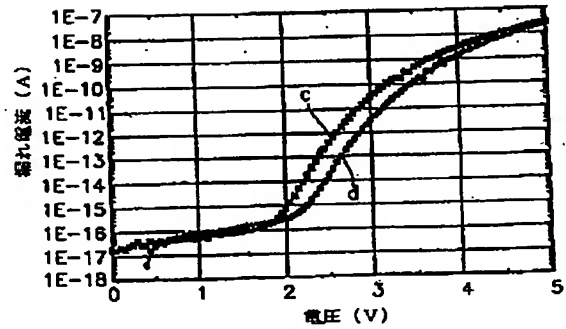
【図29】



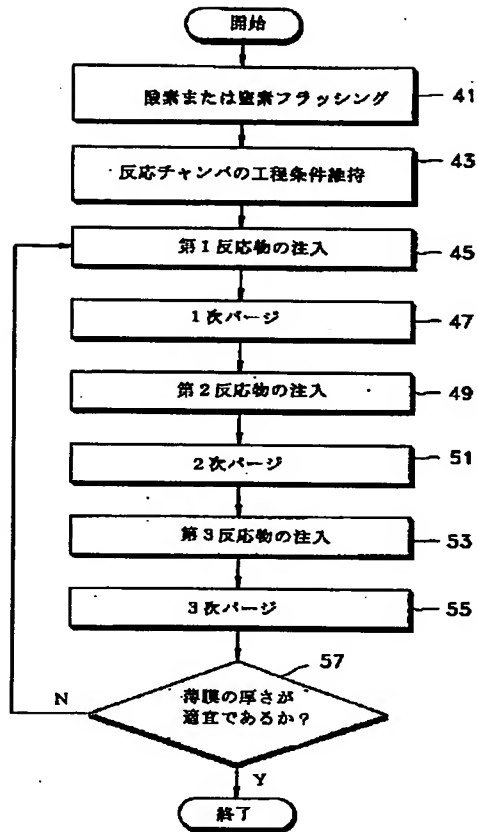
【図23】



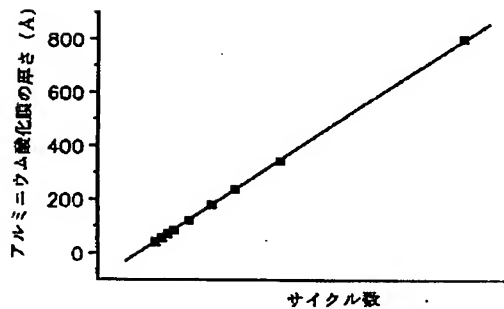
【図30】



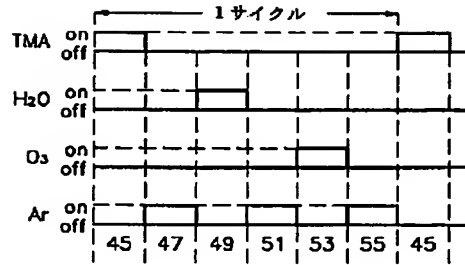
【図31】



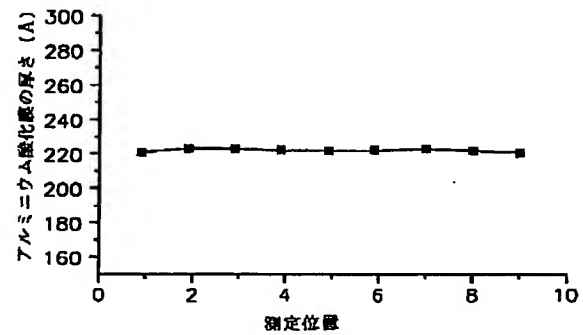
【図33】



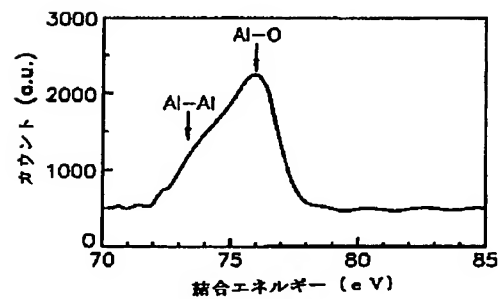
【図32】



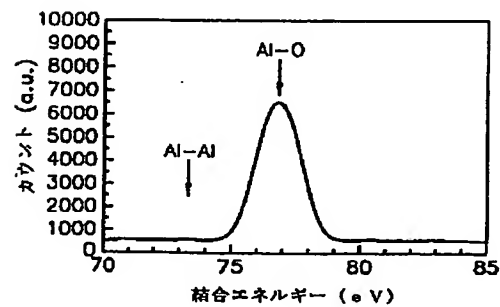
【図34】



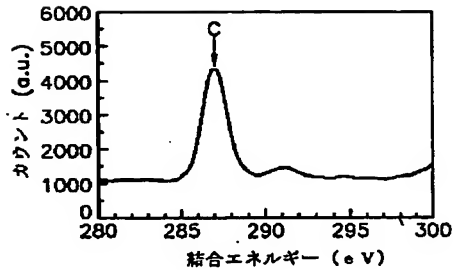
【図35】



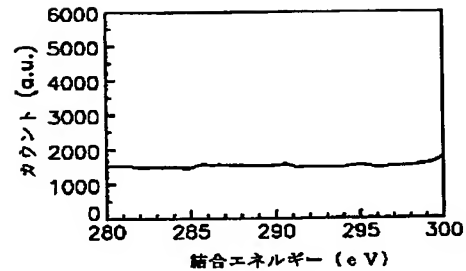
【図36】



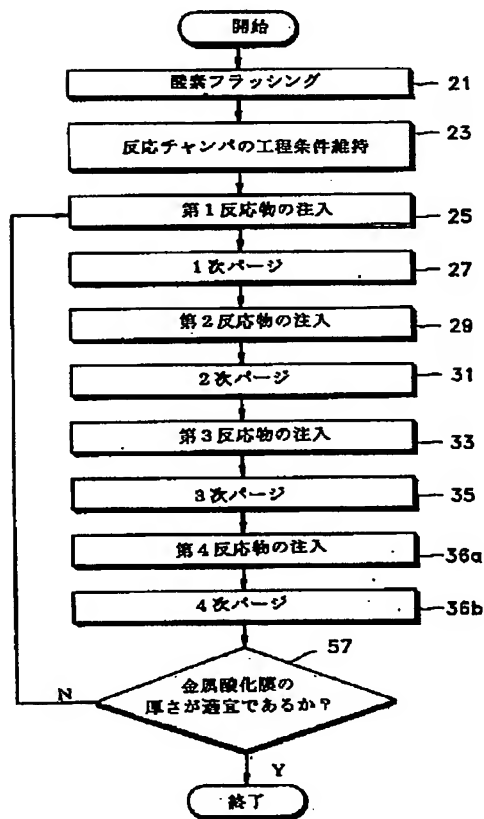
【図37】



【図38】



【図39】



フロントページの続き

(31)優先権主張番号 00P53415  
 (32)優先日 平成12年9月8日(2000. 9. 8)  
 (33)優先権主張国 韓国(KR)  
 (72)発明者 林 載 順  
 大韓民国ソウル特別市中浪区墨1洞122-  
 47番地 天地ビル B01号

(72)発明者 崔 城 濟  
 大韓民国ソウル特別市江南区大峙洞 美都  
 アパート108棟202号  
 (72)発明者 李 相 ▲忍▼  
 大韓民国京畿道水原市八達区梅灘2洞 韓  
 国1次アパート104棟706号